



fla 2:16

UNIVERSIDAD DE BURGOS

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS



ESTUDIO DE POLÍMEROS ACRÍLICOS Y METACRÍLICOS DERIVADOS DE LA GLICERINA: SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE



Félix Clemente García García
TESIS DOCTORAL

510985499
11140070



UNIVERSIDAD DE BURGOS

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE POLÍMEROS ACRÍLICOS Y METACRÍLICOS DERIVADOS DE LA GLICERINA: SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE

Félix Clemente García García
TESIS DOCTORAL

| | |
|---|--------|
| <u>INTRODUCCIÓN GENERAL.</u> | 1 |
| <u>CAPÍTULO I.</u> | 12 |
| I.1. INTRODUCCIÓN. | 13 |
| I.2. TEORÍA DE LA POLIMERIZACIÓN RADICAL. | 17 |
| I.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACRILATO DE (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLAN-4-IL) METILO (ACGA) Y METACRILATO DE (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLAN-4-IL) METILO (MCGA). | 22 |
| I.4. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN RADICAL DEL MCGA Y ACGA. | 27 |
| I.4.1. <i>Cinéticas de polimerización.</i> | 27 |
| I.4.2. <i>Determinación por espectroscopia Ultravioleta-Visible de las constantes de descomposición del iniciador en dioxano y en dioxano-agua.</i> | 29 |
| I.4.2.1. <i>Parte experimental.</i> | 29 |
| I.4.2.2. <i>Resultados.</i> | 30 |
| I.4.3. <i>Cinéticas de polimerización de los monómeros por espectroscopia Ultravioleta-Visible.</i> | 34 |
| I.4.3.1. <i>Parte experimental.</i> | 34 |
| I.4.3.2. <i>Resultados.</i> | 35 |
| I.4.4. <i>Cinéticas de polimerización del MCGA y ACGA por cromatografía de gases.</i> | 46 |
| I.4.4.1. <i>Parte experimental.</i> | 46 |
| I.4.4.2. <i>Resultados y comparación entre ambos métodos.</i> | 48 |
| I.4.5. <i>Energías de activación de las reacciones de polimerización.</i> | 53 |
| <u>CAPÍTULO II.</u> | 57 |
| II.1. INTRODUCCIÓN. | 59 |
| II.2. PARTE EXPERIMENTAL. | 61 |
| II.3. ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE CLORUROS DE ÁCIDO CON POLIALCOHOLES. | 64 |
| II.3.1. <i>Resultados teóricos y experimentales.</i> | 64 |
| II.3.2. <i>Discusión.</i> | 81 |
| <u>CAPÍTULO III.</u> | 85 |

| | |
|--|---------|
| III.1. INTRODUCCIÓN. | 87 |
| III.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO (AG) Y METACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO (MAG). | 89 |
| III.3. ESTUDIO DE LAS CINÉTICAS DE POLIMERIZACIÓN DEL MAG Y AG POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE. | 93 |
| III.4. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS CINÉTICOS. | 98 |
| III.5. CARACTERIZACIÓN Y ESTEREOESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS. | 122 |
| <u>CAPÍTULO IV.</u> | 139 |
| IV.1. ESTUDIO DEL HINCHAMIENTO DE HIDROGELES POLÍMEROS. | 141 |
| IV.1.1. Introducción. | 141 |
| IV.1.2. Parte experimental. | 142 |
| IV.1.2.1. Preparación de las redes. | 142 |
| IV.1.2.2. Medida del hinchamiento de las redes. | 145 |
| IV.1.3. Dinámica del hinchamiento. | 148 |
| IV.1.4. Parámetros de interacción polímero-disolvente. | 161 |
| IV.2. DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN LOS POLÍMEROS HIDROFÍLICOS. | 171 |
| IV.2.1. Introducción. | 171 |
| IV.2.2. Métodos de flujo para el estudio de la difusión de gases a través de membranas. | 172 |
| IV.2.3. Parte experimental | 177 |
| IV.2.4. Resultados y discusión. | 179 |
| <u>CONCLUSIONES.</u> | 185 |

INTRODUCCIÓN GENERAL

La constitución de los polímeros, formados por unidades químicas de muy diversa naturaleza y conectadas entre sí formando estructuras macromoleculares simples o complejas, da lugar a una infinidad de variaciones en su estructura química y es por lo tanto lo que permite la preparación de materiales con una amplia gama de propiedades físicas, químicas y mecánicas. El estudio analítico de la síntesis y propiedades de nuevos y sofisticados materiales está en pleno auge, aunque los polímeros convencionales continúan siendo objeto de investigaciones muy concretas dirigidas fundamentalmente a la mejora de sus propiedades, así como a modificaciones que permitan la ampliación de su campo de aplicaciones.

Las propiedades de los materiales polímeros dependen fundamentalmente de su estructura química, peso molecular y conformación macromolecular. Es evidente que cuando se busca una determinada propiedad, lo esencial en primer lugar es seleccionar adecuadamente la estructura química, y de acuerdo con los conocimientos químico-orgánicos diseñar la síntesis que logre el objetivo deseado.

Entre los procedimientos utilizados para la síntesis de polímeros, uno de los más importantes es el de polimerización radical que se basa en la ruptura de un doble enlace de un monómero insaturado mediante la acción de un radical libre y la posterior reacción en cadena con sucesivas incorporaciones de moléculas de monómero al radical activo dando lugar finalmente al polímero. El conocimiento de los principales factores que condicionan este tipo de reacciones, como son la influencia de la estructura química en la reactividad de los monómeros, los efectos de viscosidad del medio de reacción sobre las velocidades de polimerización y terminación, etc., es de gran importancia tanto desde un punto de vista básico como aplicado y así lo refleja el gran número de investigaciones realizadas en los últimos años. Todavía no se posee una teoría perfectamente desarrollada sobre los mecanismos que gobiernan estas reacciones, especialmente la influencia de la estructura monomérica sobre las constantes cinéticas de propagación y terminación o los efectos producidos por el cambio de viscosidad del medio durante el transcurso de las reacciones de polimerización.

El llamado efecto gel o Trommsdorff es bien conocido desde las primeras investigaciones en la polimerización radical de los principales monómeros. Los intentos para explicar este efecto han estado basados esencialmente en considerar que la disminución de la constante de terminación de los radicales y la consiguiente aceleración de la reacción de polimerización era debida a entrelazamientos de cadena al llegarse a un

peso molecular crítico o a efectos de volumen libre. Ambas teorías son incompletas para una descripción adecuada del efecto gel. Por un lado, la teoría basada en la formación de los entrelazamientos como causa del efecto gel es incorrecta, ya que no sirve para predecir las tendencias referentes a los efectos de temperatura, concentración de polímero y peso molecular. Por otra parte, las teorías de volumen libre no pueden predecir de forma precisa los resultados de conversión-tiempo para un amplio intervalo de condiciones y, además, no es una teoría molecular puesto que no tiene en cuenta los efectos de la longitud de cadena sobre la velocidad de terminación.

Recientemente, diferentes investigadores han propuesto aproximaciones a nivel molecular mediante correlación entre difusión, volumen libre y constantes de terminación. La literatura científica de los últimos dos años revela que este tema de investigación continua teniendo una gran importancia en varias disciplinas de la Ciencia de Polímeros.

Con esto queremos poner de relieve el especial interés que tiene la determinación de las constantes cinéticas en la polimerización radical de diversos monómeros, tanto en las primeras etapas de la reacción como a elevadas conversiones. Durante décadas, el método del sector rotatorio (RSM) ha sido considerado como el más preciso para la determinación de las constantes absolutas de propagación y terminación en polimerización radical y son ya clásicos los resultados obtenidos con este procedimiento para los monómeros vinílicos más importantes - estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo, etc. - y otros resultados obtenidos con esta técnica que establecen el mecanismo adecuado en la copolimerización del sistema estireno-metacrilato de metilo. Junto con este procedimiento, otro método clásico para la obtención de las concentraciones reales de radicales libres y de las constantes de velocidad se basa en la resonancia electrónica paramagnética (EPR). Con el perfeccionamiento de esta técnica, se ha llegado a una determinación bastante precisa de los parámetros cinéticos en algunas polimerizaciones, eliminándose en buena parte las principales fuentes de error que causaban un apreciable desacuerdo entre los valores experimentales obtenidos por EPR y los obtenidos utilizando otras técnicas experimentales. Hoy día la IUPAC recomienda la utilización de la polimerización por láser pulsado junto con la cromatografía de exclusión de tamaños (PLP-SEC), aunque las otras técnicas, especialmente la de EPR, es especialmente válida para la obtención de las concentraciones instantáneas de radicales libres durante todo el tiempo de polimerización, lo que indica su gran importancia en el estudio completo de las reacciones de polimerización por vía radical.

El desarrollo de investigaciones sobre la polimerización de nuevos monómeros y el

estudio de las propiedades de los polímeros derivados es por consiguiente de gran importancia si se quiere obtener un conocimiento adecuado no sólo de los mecanismos de reacción de este tipo de reacciones, sino también de la influencia de la estructura química en las propiedades finales de los polímeros derivados.

Últimamente han adquirido gran importancia los polímeros que contienen en su estructura grupos funcionales que los hacen especialmente útiles en importantes y múltiples aplicaciones específicas. Dichos polímeros proceden especialmente de monómeros funcionalizados que son empleados como componentes principales o formando parte de diversas formulaciones.

En general la esterificación de los ácidos acrílico y metacrílico con diferentes alcoholes es una fuente prácticamente inagotable de materiales polímeros cuyas propiedades están condicionadas por la naturaleza química del grupo unido al ester. Así, polímeros con capacidad para desarrollar orden cristalino en estado líquido pueden ser obtenidos por polimerización de monómeros acrílicos preparados de alcoholes en los que los segmentos rígidos están separados de los grupos hidroxilo por dos o más grupos metileno. De igual forma, polímeros con altas temperaturas de transición vítreas pueden ser desarrollados mediante la polimerización de esteres metacrílicos que contienen grupos voluminosos. Teniendo en cuenta la variedad estructural de los polímeros acrílicos y metacrílicos, la medida e interpretación crítica de sus propiedades físicas pueden contribuir sin duda a la obtención de un mejor conocimiento de la relación entre estructura química y propiedades de las cadenas macromoleculares.

Lo anteriormente señalado es sólo un breve apunte de la importancia que dentro de la Ciencia de Macromoléculas tienen las investigaciones sobre la polimerización radical de diferentes monómeros y el estudio de sus propiedades. La literatura científica en este campo es amplia, pero la tendencia general se dirige hacia el establecimiento de las bases fundamentales que permitan deducir de una forma lo más precisa posible la influencia de la estructura química del monómero tanto sobre su reactividad como sobre las propiedades finales de los polímeros obtenidos. Por esta razón, en la actualidad se están llevando a cabo importantes investigaciones teóricas y experimentales en química y física de estas reacciones, así como en el estudio de las propiedades fundamentales de los materiales obtenidos: dieléctricas, mecánicas, transporte de fluidos, etc.

Nuestra contribución a estas investigaciones ha estado dirigida en primer lugar a la síntesis de monómeros acrílicos y metacrílicos con grupos voluminosos en su cadena

lateral, con objeto de estudiar su influencia sobre las constantes cinéticas de polimerización. Se eligieron monómeros con grupos acetálicos (acrilato y metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo), cuyos polímeros posteriormente podían dar lugar a polímeros hidrofílicos mediante reacciones químicas simples.

Por otra parte, como se decía anteriormente, la determinación precisa de las constantes absolutas de propagación (k_p) y de terminación (k_t) proporciona una información completa, si bien se requiere la utilización de técnicas de polimerización y métodos de medida muy específicos. La alternativa experimental que permite la determinación del cociente $k_p/k_t^{1/2}$ es bastante más sencilla pues no requiere el uso de técnicas especiales, aunque suministra una información mucho menos completa. Sin embargo, proporciona valores mucho más precisos que pueden ser analizados comparativamente en relación con otros monómeros.

Las cinéticas de polimerización de dichos monómeros, así como la de tres monómeros de gran interés como son el metacrilato de metilo, el acrilato de metilo y el metacrilato de ciclohexilo, fueron analizadas en profundidad, utilizando técnicas de espectroscopia UV-Vis y cromatografía de gases, lo que permitía determinar no solamente la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$, sino también las constantes de descomposición del iniciador en los diferentes medios de reacción utilizados. La síntesis y caracterización de los monómeros, los procedimientos de polimerización y los resultados obtenidos se describen ampliamente en el Capítulo I. También la polimerización de uno de los monómeros, el metacrilato (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo), fue estudiada mediante EPR con objeto de obtener las constantes cinéticas absolutas y conocer el efecto del sustituyente sobre la reactividad de los radicales polímeros. No obstante, estos resultados se ha creído más conveniente incluirlos en la Discusión General del Capítulo III de esta tesis donde se analizan los resultados obtenidos para todos los monómeros estudiados.

Entre los monómeros de gran importancia en investigación básica y aplicada se encuentran los derivados de los ácidos acrílico y metacrílico con grupos funcionales hidroxilo o amino. En particular, monómeros con grupos hidrofílicos son muy utilizados en la preparación de polímeros aptos para su aplicación en Medicina y Cirugía; citemos como ejemplo el metacrilato de 2-hidroxietilo, cuya aplicación en Oftalmología es muy importante ya que sirve como material base para la preparación de lentes de contacto. Otros monómeros derivados de estos ácidos conteniendo grupos OH pueden servir para ampliar los conocimientos en este campo, así como para obtener nuevos polímeros que permitan

analizar la relación entre estructura y propiedades. Con esta finalidad hemos realizado el estudio teórico y experimental de la síntesis de monómeros acrílicos y metacrílicos derivados del 1,2,3-propanotriol (glicerina), un polialcohol muy empleado tanto en estado puro (cosmética, medicina, agricultura, etc), como entrando a formar parte de diferentes resinas sintéticas y de polímeros empleados en barnices, pinturas, lacas, lentes de contacto, etc., por citar sólo algunos ejemplos. El estudio de la síntesis de estos monómeros, como veremos reflejado en el Capítulo II, es de interés en la preparación de monómeros a partir de polialcoholes y cloruros de ácido y también, por su carácter general, es de aplicación a diferentes tipos de reacciones químicas en las que intervengan varios grupos funcionales.

Por otra parte, la cinética de polimerización de monómeros con grupos funcionales ha sido poco estudiada en comparación a la de otros monómeros. En particular, para monómeros con grupos OH en su estructura procedentes de la reacción de dichos ácidos con diferentes polioles y éteres cíclicos, no se ha analizado en profundidad ni su síntesis ni su cinética de polimerización. En el capítulo III se refleja adecuadamente lo realizado sobre la polimerización de los monómeros derivados de glicerina, describiéndose sus síntesis y sus cinéticas de polimerización mediante técnicas UV-Vis y de EPR. En este mismo capítulo se incluye una amplia Discusión General de todos los resultados cinéticos, y se hace una aproximación cuantitativa al efecto gel considerando esencialmente la influencia de la viscosidad sobre las constantes de difusión de los radicales y, por consiguiente, sobre las constantes de terminación.

En esta Discusión se comparan también los resultados cinéticos obtenidos con los determinados experimentalmente en la serie homóloga de los metacrilatos de alquilo, así como con algunos resultados determinados teóricamente aplicando la teoría del estado de transición.

Cuando se estudia un polímero es cita obligada el análisis de sus propiedades térmicas y también de su estereoestructura en el caso de polímeros con átomos de carbono asimétricos. La temperatura de transición vítrea (T_g) marca normalmente el límite de utilización práctica de un determinado polímero cuando no presente cristalinidad o sus moléculas no se encuentren unidas formando una red tridimensional a través de enlaces iónicos o covalentes. Existe una gran similitud entre polímeros y vidrios inorgánicos en lo que respecta a su T_g . A esta temperatura ocurren cambios muy importantes en el movimiento local de las cadenas macromoleculares, dando origen a grandes transformaciones en sus propiedades físicas y mecánicas.

La determinación de las temperaturas de transición vítrea es difícil de realizar de una forma precisa debido a la propia naturaleza del fenómeno que tiene lugar, habiéndose utilizado múltiples procedimientos tales como dilatometría, calorimetría diferencial, refractometría, métodos dieléctricos y dinamomecánicos, etc.. Dependiendo del procedimiento utilizado los valores que se obtienen pueden llegar a ser muy diferentes; en teoría sería necesario realizar los experimentos de medida en tiempos extraordinariamente largos o a muy bajas frecuencias, lo que ocasiona evidentemente muchas dificultades. En la literatura científica existe una amplia información sobre los valores de las T_g de una gran cantidad de polímeros, incluyéndose el procedimiento utilizado para su determinación. No es habitual la realización de las medidas en tiempos muy largos y generalmente los métodos más empleados son los calorimétricos y los mecanodinámicos.

En lo que respecta a la caracterización estereoestructural, el mejor método de determinación de la fracción de diadas, triadas, e incluso pentadas tácticas es la resonancia magnética tanto de protón como de carbono 13. La última parte del Capítulo III recoge los resultados obtenidos sobre la estereoestructura y las temperaturas de transición vítreas de los distintos polímeros.

Otra parte de la investigación ha consistido en el estudio de las propiedades de hidrogeles, que son polímeros hidrofílicos entrecruzados capaces de absorber y retener grandes volúmenes de agua en el estado hinchado. Estos materiales tan peculiares son de gran interés debido a sus aplicaciones en medicina, en la resolución de problemas ecológicos y biológicos así como en modernas tecnologías.

La primera generación de hidrogeles con un grado de hinchamiento superior al 40-50% apareció a finales de los 50 y estaba basada principalmente en hidroxialquil metacrilatos y monómeros relacionados. Estos hidrogeles se usaron en el desarrollo de lentes de contacto y marcaron una revolución en el campo de la oftalmología. La necesidad de mejorar estas lentes y la aparición de otros problemas médicos, dio lugar al desarrollo de una segunda generación de hidrogeles con grados de hinchamiento del 70-80%, que ampliaron sus posibilidades de aplicación.

Desde un punto de vista teórico, el equilibrio de hinchamiento de redes poliméricas está relacionado con la afinidad de las macromoléculas con el disolvente y con su elasticidad, que está limitada por la presencia de entrecruzantes. Se pueden obtener hidrogeles con mucho mayor grado de absorción: una cadena aislada de la red en forma de ovillo gaussiano con longitud de cadena x_c que varíe entre 10^2 a 10^4 tendrá un grado de

hinchamiento en un disolvente Θ equivalente a $w \sim x_c^{1/2}$, es decir, del orden de $w = 10-100$ g.g⁻¹. La misma red en un buen disolvente ($w \sim x_c^{4/5}$) puede hincharse entre 40 y 1600 veces su peso inicial. Un factor adicional que contribuye al hinchamiento es el estado cargado de la cadena que se obtiene mediante la incorporación de grupos ionogénicos.

El diseño molecular de hidrogeles altamente absorbentes está basado esencialmente en los parámetros siguientes: afinidad con el disolvente (parámetro de interacción polímero-disolvente), densidad de entrecruzamiento y grado de ionización.

Las investigaciones realizadas sobre las propiedades de hidrogeles derivados de los polímeros PAG y PMAG y que vienen reflejadas en el Capítulo IV han estado dirigidas al estudio de la dinámica y del equilibrio de hinchamiento de hidrogeles preparados por entrecruzamiento de los monómeros hidrofílicos AG y MAG. Finalmente, en la última parte de este Capítulo IV se describen los estudios de transporte de oxígeno a través de membranas preparadas con estos polímeros, y el estudio comparativo con otras membranas de tipo hidrofílico tanto en estado puro como en su estado de equilibrio de absorción de agua.

El conjunto de los trabajos que se describen en esta Memoria constituye una investigación en la que se han abordado diferentes temas: se ha partido de la síntesis de los monómeros, se ha pasado por los estudios cinéticos de las reacciones de polimerización, llegándose a la etapa final que ha sido el estudio de algunas propiedades importantes de los polímeros obtenidos. Obtener una visión global de una parte, pequeña pero importante, de la Química y de la Física de macromoléculas ha sido el objetivo fundamental de esta investigación.

*I. SÍNTESIS Y POLIMERIZACIÓN RADICAL DE MONÓMEROS
ACRÍLICOS Y METACRÍLICOS CON GRUPOS ALICÍCLICOS
EN SU CADENA LATERAL.*

I.1. INTRODUCCIÓN.

En trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de investigación se han estudiado los aspectos cinéticos de la síntesis de polímeros con anillos de 1,3-dioxano en su estructura¹ como una ruta previa para el análisis de algunas propiedades de estos polímeros, tales como procesos de relajación^{2,3} y difusión de gases, en comparación con las de polímeros convencionales que contienen anillos de ciclohexano, y para el estudio de su capacidad para desarrollar hidrogeles por ellos mismos o mediante hidrólisis catalítica de los anillos de dioxano.

Los resultados obtenidos mostraron que los polímeros acrílico (PHEDA) y metacrílico (PHEDMA) derivados del acrilato de (5-etil-1,3-dioxan-5-il)metilo (HEDA) y metacrilato de (5-etil-1,3-dioxan-5-il)metilo (HEDMA) eran muy poco hidrofílicos y extremadamente resistentes a la hidrólisis ácida debido a la ausencia de sustituyentes en la posición 2 del anillo de dioxano¹. A pesar de que el 1,3-dioxano es soluble en agua en todas las proporciones, la presencia de anillos de 1,3-dioxano en la cadena lateral es insuficiente para incrementar la hidrofiliidad de ambos polímeros en comparación al poliacrilato y polimetacrilato de ciclohexilo. Debido a esa resistencia a la hidrólisis de los dos polímeros citados, PHEDA y PHEDMA, no fue posible preparar a partir de ellos el poli[acrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butilo] y el poli[metacrilato de 2,2-bis(hidroximetil)butilo]. (ver esquema I.1).

Por otra parte, dos polímeros solubles en agua con importantes propiedades^{1,4-9} son el poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PAG) y el polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PMAG) que fueron primeramente sintetizados por Refojo¹⁰ en la década de los sesenta. Rempp¹¹ y más recientemente Mori y al.¹² han descrito la síntesis del PMAG por hidrólisis con cloruro de hidrógeno del poli[metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo] (PMCGA) (esquema I.1), el cual había sido obtenido por

¹ J. Guzmán, M.T. Iglesias, E. Riande, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.*, **1997**, 35(6), 1125-1132.

² E. Saiz, E. Riande, J. Guzmán, M.T. Iglesias, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3818-3824.

³ E. Saiz, J. Guzmán, M.T. Iglesias, E. Riande, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100 (47), 18345-18350.

⁴ J. Vernice, A. R. Globus, US Patent 5405622 A, **1993**.

⁵ G. Keita, A. Ricard, R. Audebert, *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, **1995**, 33(7), 1015-1022.

⁶ G.S. Briggs, T.B. Crook, K. Fish, G. E. Deckner, US Patent WO 9504537, **1995**.

⁷ S. Woerly, G. Maghami, R. Duncan, *Proc. Program Int. Symp. Controlled Released Bioactive Materials*, **1991**, 18, 459-460.

⁸ R. J. Cooke, R. F. Date, N. G. Barrington, G. Nigel, S.E. Spengler, G. Eric G.S, Briggs, T. B. Crook, K. Fish, G. E. Deckner, US Patent WO 9219275 A2, **1992**.

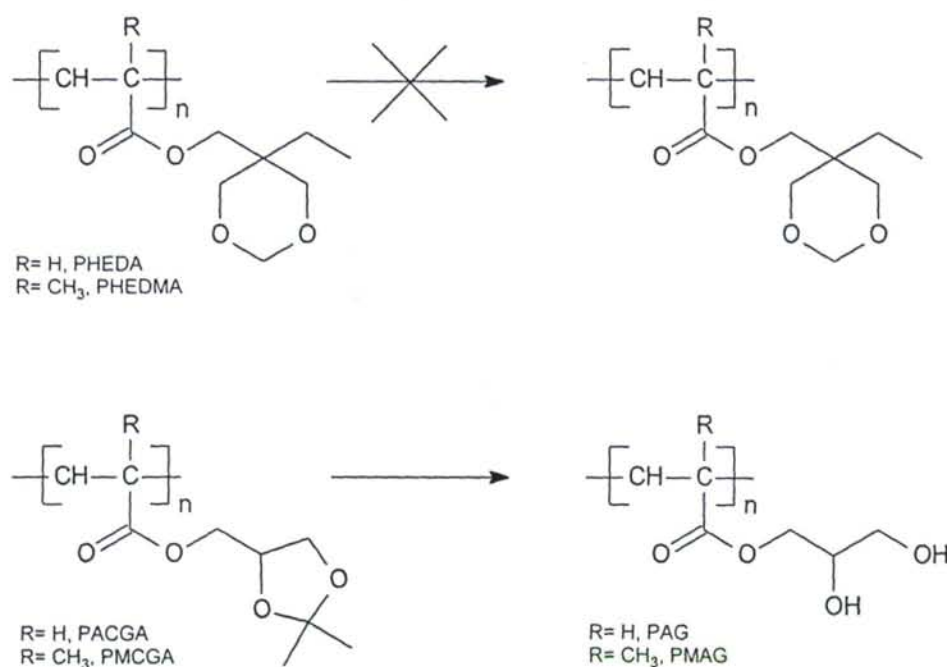
⁹ B.K. Leung, G. B. Robinson, *Polymer*, **1992**, 33(17), 3717-3722.

¹⁰ M. F. Refojo, *J. Appl. Sci.*, **1965**, 9, 3161.

¹¹ G. Beinert, G. Hild, P. Rempp, *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, 2069.

¹² H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules*, **1994**, 27, 35.

polimerización aniónica del metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo (MCGA). Estos investigadores mostraron que la hidrólisis era prácticamente cuantitativa sin reacciones anómalas, obteniendo polímeros con bajos índices de polidispersidad, si bien los pesos moleculares no fueron demasiado altos en las condiciones de polimerización empleadas.



Esquema 1.1

El polímero hidrolizado, PMAG, es utilizado habitualmente en oftalmología, así como en otras aplicaciones en las que es necesaria una alta capacidad de absorción de agua.¹³⁻¹⁷ Como es sabido, para la construcción de lentes de contacto se requiere que los materiales utilizados además presenten una buena permeabilidad al oxígeno, la cual puede ser obtenida por medio de la incorporación de cadenas moleculares con grupos voluminosos en su cadena lateral ya que así se incrementa el volumen libre y se limita el empaquetamiento de las cadenas moleculares. Dada la importancia de esta clase de polímeros consideramos de gran interés el estudio de la difusión de oxígeno a través de copolímeros anfifílicos derivados del metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo y otros monómeros acrílicos con grupos voluminosos. Estos copolímeros podrían ser los

¹³ Y.K. Sung, M. S: Jhon, D: E. Gregonis, J. D. Andrade, *Pollimo.*, 1984, 8(2), 123–131.

¹⁴ S. Choi, M.S. Jhon, J. D. Andrade, *J. Colloid. Interface Sci.*, 1977, 61(1), 1-8.

¹⁵ T. E. Hogen-Esch, K. R. Shah, C. R. Fitzgerald, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1976, 10(6), 975.

¹⁶ S. Kazanskii y S. A. Dubrovski, *Chemistry and Physics of Agricultural Hydrogels*, *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, *104*, 97-134.

¹⁷ M. V. Sefton y W. T. K. Stevenson, *dv. Polym. Sci.*, **1988**, *107*, 143; N. A. Peppas y H. J. Moyniham, en "*Hydrogels in Medicine and Pharmacy*", (Ed. N.A.Peppas), CRC Press p.49, Boca R., FL , Vol. 2, 1987.

preparados a partir del acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA) y metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA), ya sea por copolimerización directa con metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo o mediante hidrólisis parcial de los homopolímeros PACGA y PMCGA.

Para nuestro conocimiento existen muy pocos trabajos en la literatura científica relacionados con el estudio de los aspectos cinéticos de la polimerización radical de monómeros acrílicos y metacrílicos que contengan anillos alicíclicos en su cadena lateral y más particularmente anillos de dioxolano. En este primer capítulo describimos las investigaciones realizadas sobre la síntesis y polimerización radical del ACGA y MCGA con el fin de lograr un conocimiento más profundo de la influencia de la estructura de los monómeros sobre las diferentes constantes de velocidad que intervienen en el proceso de polimerización. Aparentemente tanto el mecanismo y cinética de polimerización de este tipo de reacciones son bien conocidos al tratarse de uno de los métodos experimentales más utilizados para la preparación de materiales polímeros. De hecho el estudio de la polimerización radical de monómeros insaturados es uno de los más antiguos de la Ciencia de Polímeros, habiéndose iniciado hace más de 70 años.¹⁸ En este espacio de tiempo se ha avanzado ampliamente tanto en el análisis del mecanismo de reacción como en su cinética de polimerización.¹⁹⁻²⁶ Como consecuencia de las investigaciones realizadas se han postulado numerosos modelos que intentan reflejar de la forma más apropiada posible lo que ocurre en el medio de reacción, y determinar cuantitativamente las constantes cinéticas previamente establecidas para cada modelo. La investigación en este campo científico debe estar dirigida por tanto a la síntesis de monómeros que den lugar a materiales con características especiales y también al estudio de la influencia de la estructura química sobre las constantes cinéticas de polimerización, para ampliar los conocimientos fundamentales de que se disponen actualmente.

¹⁸ A. D. Jenkins, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1987**, 10/11, 1.

¹⁹ M. T. Iglesias, J. Guzmán, *Rev. Plast. Mod.*, **1992**, 433, 41.

²⁰ F. Tüdös, T. Kelen, T. Földes-Berezhnikh, *J. Polym. Sci. Symp.*, **1975**, 50, 109.

²¹ H. K. Mahabadi, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1977**, 15, 283.

²² H.M.J. Boots, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20, 1965.

²³ O. Procházva, P. Kratochvíl, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21, 3269.

²⁴ D. H. Solomon, G. Moad, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **1987**, 10/11, 109.

²⁵ J. Guzmán, E. L. Madruga, E. Riande, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1989**, 27(3), 1045.

²⁶ G. Odian, *"Principles of Polymerization"* Wiley-Interscience, New York **1981**; G. Moad, D. H. Solomon, *"The chemistry of free radical polymerization"*. Pergamon, Oxford, U.K., **1995**; K. Matyjaszewski, Ed., *"Controlled Radical Polymerization"*, ACS Symposium Series; Am. Chem. Soc.: Washington, D.C., **1997**.

En resumen, las investigaciones que se han llevado a cabo y que se describen en este primer Capítulo sirven al mismo tiempo para la comparación entre las constantes cinéticas experimentales obtenidas en la polimerización radical de diferentes monómeros insaturados y las determinadas a partir de procedimientos teóricos que en estos momentos son de gran interés y están siendo desarrollados por muchos investigadores.²⁷⁻⁴⁸

El estudio de la estereoestructura y propiedades térmicas del PACGA y del PMCGA, y de los polímeros obtenidos mediante su hidrólisis: el poli(metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo) (PMAG) y el poli(acrilato de 2,3-dihidroxipropilo) (PAG), algunas propiedades fisicoquímicas de los mismos y de sus hidrogeles, junto con las posibilidades que ofrecen estos polímeros como lentes de contacto,⁴⁹ constituye otra parte de la investigación propuesta aunque todo ello, así como las propiedades de otros polímeros sintetizados, ha sido incluido en los Capítulos III y IV de esta Tesis Doctoral.

²⁷ O.F. Olaj, I. Bitai, G. Gleixner, *Makromol. Chem.*, **1985**, 186, 2569.

²⁸ O.F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 1689.

²⁹ O.F. Olaj, I. Bitai, *Angew. Makromol. Chem.*, **1987**, 155, 177.

³⁰ T.P. Davis, K. F. O'Driscoll, M.C. Pitton, *M.A. Winnik, Macromolecules*, **1989**, 22, 2785.

³¹ M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. D. Kutchta, B. G. Manders, D. N. Napper, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *J. Makromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3267.

³² S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O.F. Olaj, G. T. Russell, J. Schweer, J. B. Klumperman, F. D. Kutchta, B. G. Manders, D. N. Napper, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *J. Makromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1546.

³³ S. Beuermann, M. Buback, G. T. Russell, *Macromol. Rapid Commun.*, **1994**, 15, 351.

³⁴ T. P. Davis, K. F. O'Driscoll, M. C. Piton, *M. A. Winnik, Macromolecules*, **1990**, 23, 2113.

³⁵ M. Buback, U. Geers, C. H. Kurtz, J. Heyne, *Makromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 3451.

³⁶ R. A. Lyons, J. Hutovic, M. C. Piton, D. I. Christie, P. A. Clay, B. J. Manders, S. H. Cable, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1918.

³⁷ M. Buback, L-H. García-Rubio, R. G. Gilbert, D. N. Napper, J. Guillot, A.E. Hamielec, D. Hill, K. F. O'Driscoll, O.F. Olaj, J. Shen, D. Solomon, G. Moad, M. Stickler, M. Tyrrell, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **1998**, 26, 293.

³⁸ M. Buback, R. G. Gilbert, G. T. Russell, D. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1992**, 30, 851.

³⁹ M. Buback, C. Kowollik, M. Kamachi, A. Kajiura, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7208.

⁴⁰ M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1445.

⁴¹ A. Matsumoto, K. Mizuta, T. Otsu, *Macromolecules*, **1993**, 26, 1659.

⁴² G. A. O'Neil, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1999**, 32, 411.

⁴³ G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2459.

⁴⁴ G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *Macromolecules*, **1993**, 26, 3538.

⁴⁵ R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, **1992**, 10, 1563.

⁴⁶ J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules*, **1985**, 28, 8771.

⁴⁷ J. P. A. Heuts, R. G. Gilbert, *Macromol. Symp.*, **1996**, 111, 147.

⁴⁸ D. M. Huang, M. J. Monteiro, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5175.

⁴⁹ B. D. Ratner. "Biomedical Applications of Synthetic Polymers". *Comprehensive Polymer Sci.*, Vol. 7, p.201, Pergamon Press 1989.

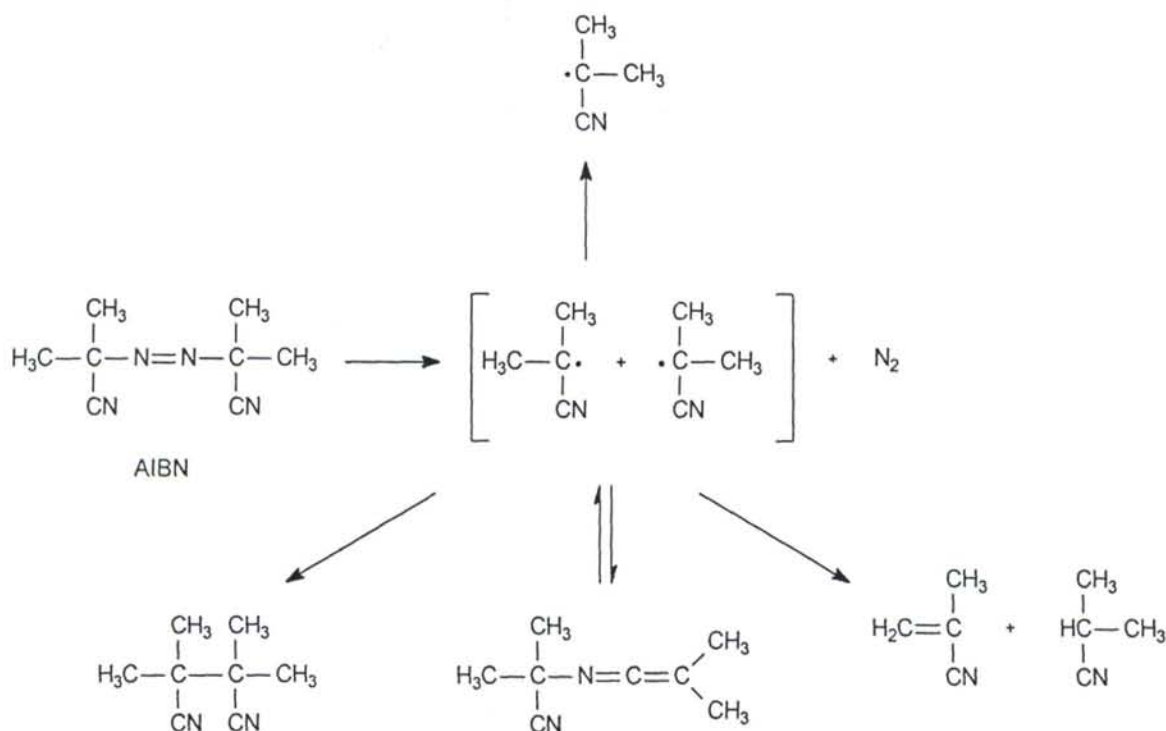
1.2. TEORÍA DE LA POLIMERIZACIÓN RADICAL.

Antes de iniciar el análisis teórico de la cinética de polimerización vía radical, conviene previamente analizar con un poco de detalle los mecanismos de reacción en las tres etapas más importantes que tienen lugar en este tipo de reacciones de polimerización: iniciación, propagación y terminación.²⁶

La etapa de iniciación comprende la formación de radicales libres dentro del seno de la reacción y la posterior creación de radicales monoméricos mediante ataque al doble enlace. Los radicales libres pueden ser formados por procedimientos muy diversos entre los que podemos citar especialmente la descomposición térmica y fotoquímica de sustancias (azocompuestos, peróxidos, etc.) y los procesos redox. Dada la naturaleza de la investigación que ha sido realizada, limitaremos esta parte a la descripción de la descomposición térmica de iniciadores y más particularmente de los azocompuestos. Estas sustancias se caracterizan por su inestabilidad al calor y a la luz, dando origen a radicales libres que pueden iniciar reacciones de polimerización de monómeros insaturados. Sin embargo, debido a la elevada reactividad de este tipo de compuestos, es preciso tener en cuenta que existen reacciones secundarias que complican el mecanismo de iniciación. Fundamentalmente se dan reacciones entre los propios radicales generados, procesos de terminación por radicales primarios y reacciones de transferencia al iniciador. Las primeras influyen notablemente sobre la eficacia del iniciador, definida como la relación entre la velocidad de formación de cadenas en propagación y la velocidad de descomposición del iniciador, mientras que las segundas, que consisten en la reacción entre los propios radicales del iniciador y los radicales en crecimiento, apenas tienen importancia, a excepción de aquellas reacciones en las que se utilizan concentraciones muy bajas de monómero o elevadas de iniciador. Por último la transferencia al iniciador sólo influye en la distribución de pesos moleculares y normalmente cuando se alcanzan elevados grados de conversión.

Como consecuencia de la reacción entre los radicales inicialmente formados, además de su efecto sobre la eficacia del iniciador, se producen especies secundarias que pueden ellas mismas ser también reactivas o bien tener una influencia negativa sobre las propiedades del polímero final. Así en la descomposición térmica del azobisisobutironitrilo (AIBN), el iniciador radical más universalmente empleado, los radicales cianoisopropilo originados pueden reaccionar entre sí produciendo, por ejemplo, productos tales como metacrilonitrilo, el cual puede copolimerizar con el

monómero que esté reaccionando, o un producto tóxico como el tetrametilsuccinonitrilo. (Esquema I.2).



Esquema I.2

La verdadera iniciación es la reacción entre los radicales, generados por el iniciador, y el monómero, que transcurre por un mecanismo de adición del radical al enlace π del doble enlace monomérico. Esta reacción depende de las estructuras del monómero y del radical, aunque generalmente su constante de velocidad es muy elevada (10^3 - 10^7 l mol⁻¹s⁻¹),²⁶ por lo que la velocidad de polimerización vendrá controlada por la constante de descomposición del iniciador, k_d .

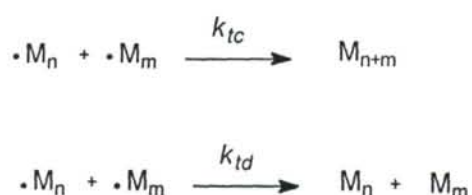
En los azocompuestos, k_d suele ser muy variable, con tiempos de vida media para el iniciador comprendidos entre 0,4 y 500 horas a 60°C, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes. En el caso del azobisisobutironitrilo k_d varía entre 2 y $20 \cdot 10^{-6}$ s⁻¹ a las temperaturas más normales de polimerización (40-65°C). La naturaleza del disolvente empleado en la reacción de polimerización parece ser que tiene una ligera influencia sobre k_d , habiéndose indicado que sus valores son ligeramente más elevados en disolventes aromáticos que en hidrocarburos,²⁶ y que en disolventes polares que aumentan la constante dieléctrica del medio. La determinación de las constantes de

descomposición del iniciador en los diferentes medios de reacción estudiados constituirá una parte importante de la investigación descrita en este capítulo, ya que es fundamental a la hora de determinar los parámetros cinéticos en las reacciones de polimerización radical.

La siguiente etapa del proceso de polimerización por vía radical es la de propagación, en la cual el radical activo va creciendo mediante reacciones sucesivas de adición de unidades monoméricas. Estas reacciones son generalmente muy rápidas con constantes^{26,34,39-41,46-48} de velocidad de polimerización, k_p , superiores a $100 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aunque estos valores son muy inferiores a los de las constantes de velocidad de las reacciones de terminación, que como veremos seguidamente, son mayores de $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A pesar de ello se obtienen elevados pesos moleculares de los polímeros debido a que la concentración de los centros radicales activos es extremadamente baja (entre 10^{-8} y $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$).

La última etapa más importante es la de terminación que tiene lugar por reacción entre dos radicales polímeros y que produce cadenas macromoleculares inactivas. La interpretación del mecanismo de terminación ha sido objeto de muchas investigaciones y hoy día es universalmente aceptado que las reacciones de terminación están controladas por difusión,^{26,40,42-44} siendo los valores de las correspondientes constantes valores medios pues dependen de la longitud de cadena y de la concentración de polímero en el medio de reacción. Más adelante, en el Capítulo III se analizará en profundidad dicha influencia.

En el esquema cinético típico para las reacciones de homopolimerización radical se muestran las dos reacciones de terminación que pueden producirse.



En este esquema no han sido tenidas en cuenta las posibles reacciones de transferencia (al monómero, al disolvente, al polímero) que existen en las reacciones de polimerización radical porque no son objeto de esta investigación y porque además no tienen generalmente influencia sobre los valores de los parámetros cinéticos que van a ser determinados.

La velocidad de polimerización vía radical viene expresada por:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (I.1)$$

donde $[M]$ es la concentración de monómero, $[I]$ es la concentración de iniciador, k_d , k_p y k_t , son, respectivamente, las constantes de descomposición del iniciador, de propagación de radicales y de terminación, y f es el factor de eficacia del iniciador.

La ecuación I.1 ha sido obtenida al considerar que se alcanza el estado estacionario de radicales: velocidad de iniciación igual a velocidad de terminación. Su integración conduce a:

$$\ln \frac{[M_o]}{[M]} = 2k_p \left(\frac{2f[I_o]}{k_t k_d} \right)^{1/2} \left[1 - \exp \left(\frac{-k_d t}{2} \right) \right] \quad (I.2)$$

En el caso en que los tiempos de reacción sean bajos, esta ecuación puede aproximarse mediante:

$$\ln \frac{[M_o]}{[M]} = k_p \left(\frac{2f[I_o]k_d}{k_t} \right)^{1/2} t \quad (I.3)$$

Por otra parte, si existen reacciones de despropagación durante la polimerización radical, la ecuación I.2 queda de la forma:

$$\ln \frac{[M_o] - [M_e]}{[M] - [M_e]} = 2k_p \left(\frac{2f[I_o]}{k_t k_d} \right)^{1/2} \left[1 - \exp \left(\frac{-k_d t}{2} \right) \right] \quad (I.4)$$

siendo $[M_e]$ la concentración de monómero en equilibrio.

La determinación de las constantes cinéticas a partir de las ecuaciones I.2 y I.4 se hace habitualmente mediante medidas de conversión-tiempo a bajas conversiones, considerando que la concentración de iniciador permanece prácticamente constante y determinándose de esta forma los valores de $k_p/k_t^{1/2}$.

En la literatura aparece una amplia diversidad de valores para las constantes cinéticas⁵⁰ y se recomienda la utilización de la ecuación I.1 para la obtención de $k_p/k_t^{1/2}$ mediante el uso de concentraciones iniciales de monómero relativamente elevadas y

⁵⁰ "Polymer Handbook", 5th Edn. (Eds. J. Brandrup y E. H. Immergut), Wiley, New York, 1998.

concentraciones de iniciador relativamente bajas. También se ha analizado la influencia de la iniciación puramente térmica⁵¹ sobre las constantes cinéticas, aunque este estudio queda limitado casi con total exclusividad a los casos del estireno⁵¹ y sus derivados⁵² y al metacrilato de metilo,⁵³ por lo que no será considerado en los estudios cinéticos que han sido llevados a cabo.

Por otra parte, existen muchos ejemplos de desviaciones del comportamiento ideal en polimerización radical. Frecuentemente, pero no siempre, estas variaciones que se asocian generalmente con alteraciones del medio de reacción, pueden ser satisfactoriamente explicadas por los cambios en los valores de k_d , k_p y k_t sin tener que acudir a otros procesos químicos adicionales. Efectos sutiles, pero importantes, pueden ser consecuencia de la solvatación preferente de los macrorradicales en crecimiento que conduce a una distribución no uniforme de los reactivos, con lo que la concentración efectiva de monómero puede diferir significativamente de la concentración real del sistema, causando desviaciones en la ecuación normal de la velocidad. De lo dicho se deduce la importancia que tiene una determinación precisa de las constantes cinéticas y el estudio de los diferentes factores que pueden influir en la polimerización radical de monómeros insaturados.

En los apartados siguientes se va a indicar lo realizado sobre la síntesis y cinética de polimerización de diferentes monómeros derivados de los ácidos acrílico y metacrílico, prestando particular atención al análisis de los datos cinéticos obtenidos con dos métodos de detección diferentes, uno cromatográfico que permite la determinación directa de las concentraciones instantáneas de monómero mediante extracción de muestras del medio de reacción, y otro, espectroscópico, que determina directamente la variación con el tiempo de la absorbancia de la mezcla de reacción a una o varias longitudes de onda características. Al mismo tiempo se hará un estudio de las constantes de velocidad obtenidas en comparación a las de monómeros convencionales, tales como metacrilato de metilo y acrilato de metilo, así como a las de otros monómeros con estructuras químicas similares a las de los estudiados.

⁵¹ K. Kirchner, K. Riederle, *Angew. Makromol. Chem.*, **1983**, *111*, 1.

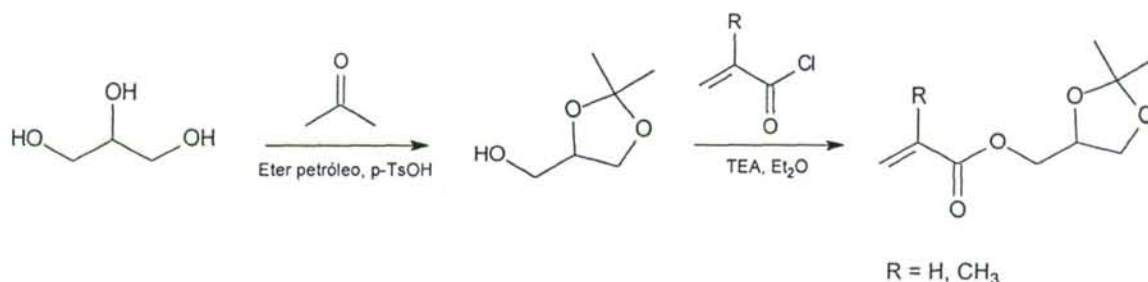
⁵² O. Chiantore, A. E. Hamielec, *Polymer*, **1985**, *26*, 608.

⁵³ S. C. Ng, K. K. Chee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1982**, *20*, 241.

I.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACRILATO DE (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLAN-4-IL) METILO (ACGA) Y METACRILATO DE (2,2-DIMETIL-1,3-DIOXOLAN-4-IL) METILO (MCGA).

La síntesis de ambos monómeros se realizó de acuerdo con lo expuesto en el esquema I.3. En primer lugar se llevó a cabo la obtención y purificación del 2,2-dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxolano, y posteriormente se procedió a su reacción con los correspondientes cloruros de los ácidos acrílico o metacrílico obteniéndose finalmente los dos monómeros deseados ACGA y MCGA.

El éter dietílico utilizado en la síntesis se purificó siguiendo los métodos convencionales. Los reactivos, acetona, cloruros de acríloilo y metacriloilo (FLUKA), trietilamina (TEA) y éter de petróleo, se utilizaron sin purificación previa.



Esquema I.3

Síntesis del 2,2-dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxolano.

La síntesis del 2,2-dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxolano se llevó a cabo por reacción entre una mezcla de 1,2,3-propanotriol y acetona en éter de petróleo usando ácido p-toluensulfónico como catalizador. El azeótropo formado entre el agua resultante de la reacción y el éter de petróleo se eliminó continuamente de la mezcla hasta el final de la reacción. La mezcla se enfrió y se añadió acetato sódico recién fundido, con agitación durante 30 minutos. La filtración de la masa de reacción y eliminación posterior del disolvente a presión reducida proporcionó un residuo que se destiló, recogiendo la fracción con T_{eb} de 80-81°C a 11 mm de Hg.

Síntesis de los monómeros.

La síntesis de estos dos monómeros se realizó por reacción entre los correspondientes cloruros de los ácidos acrílico y metacrílico y el 2,2-dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxolano en una relación molar 1:1, utilizando trietilamina como absorbente del cloruro de hidrógeno. El cloruro de ácido se añadió lentamente sobre la disolución del alcohol con agitación constante y atmósfera de nitrógeno, manteniendo la mezcla a 0°C y dándose por terminada la reacción transcurridas 5 horas.

El clorhidrato de trietilamonio formado durante la reacción fue eliminado por filtración. El líquido filtrado se lavó repetidas veces con agua destilada, separándose la fase orgánica que fue secada con sulfato sódico anhidro. Se obtuvo así un producto que fue posteriormente purificado mediante eliminación del disolvente y destilación a presión reducida (T_{eb} 72 -74°C para el MCGA a una presión 0.1 mm de Hg, y 62-64°C para el ACGA a la misma presión). Ambos monómeros fueron obtenidos con rendimientos aproximados del 60%.

Caracterización de los monómeros.

Los dos monómeros ACGA y MCGA fueron caracterizados por las técnicas habituales de RMN de ^{13}C y ^1H , así como por HPLC y GC/MS. Los equipos de resonancia utilizados para estos monómeros y para el resto de monómeros y polímeros fueron un Bruker AC80, Varian INOVA 300, Varian INOVA 400, y Varian UNITY 500. Los cromatogramas fueron registrados en un cromatógrafo de gases HP 5890 Serie II equipado con detector selectivo de masas HP A5971. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se muestran en las figuras I.1-I.4 donde se indican las asignaciones de las señales correspondientes a los carbonos y protones de los compuestos. Los espectros de masas de ambos monómeros se muestran en las figuras I.5 y I.6.

La caracterización mediante estas técnicas confirma adecuadamente la estructura de estos dos monómeros, cuyo grado de pureza, determinado mediante HPLC, fue superior al 99,9%.



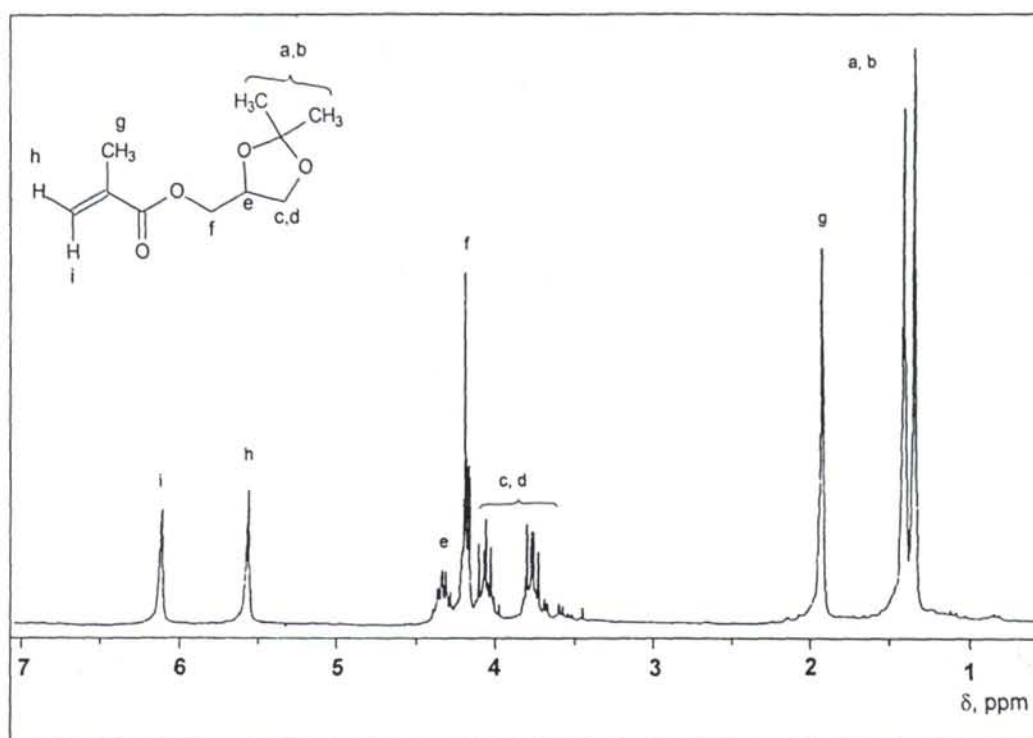


Fig. I.1. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) del metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA).

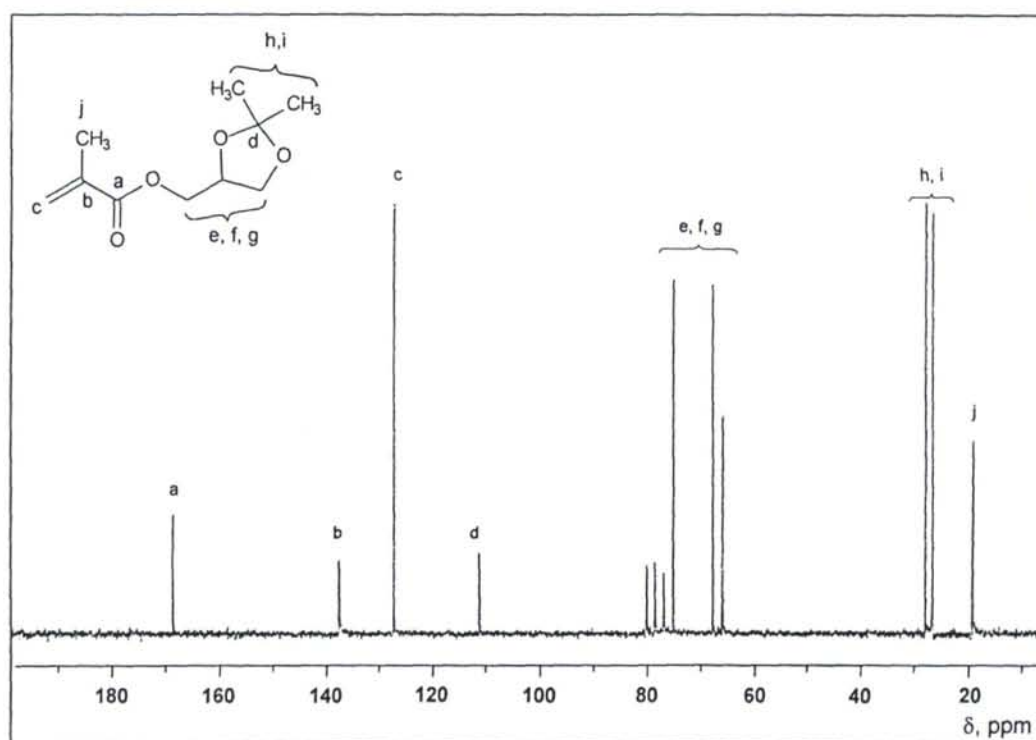


Fig. I.2. Espectro de ^{13}C -RMN (20.2 MHz, CDCl_3) del metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo(MCGA).

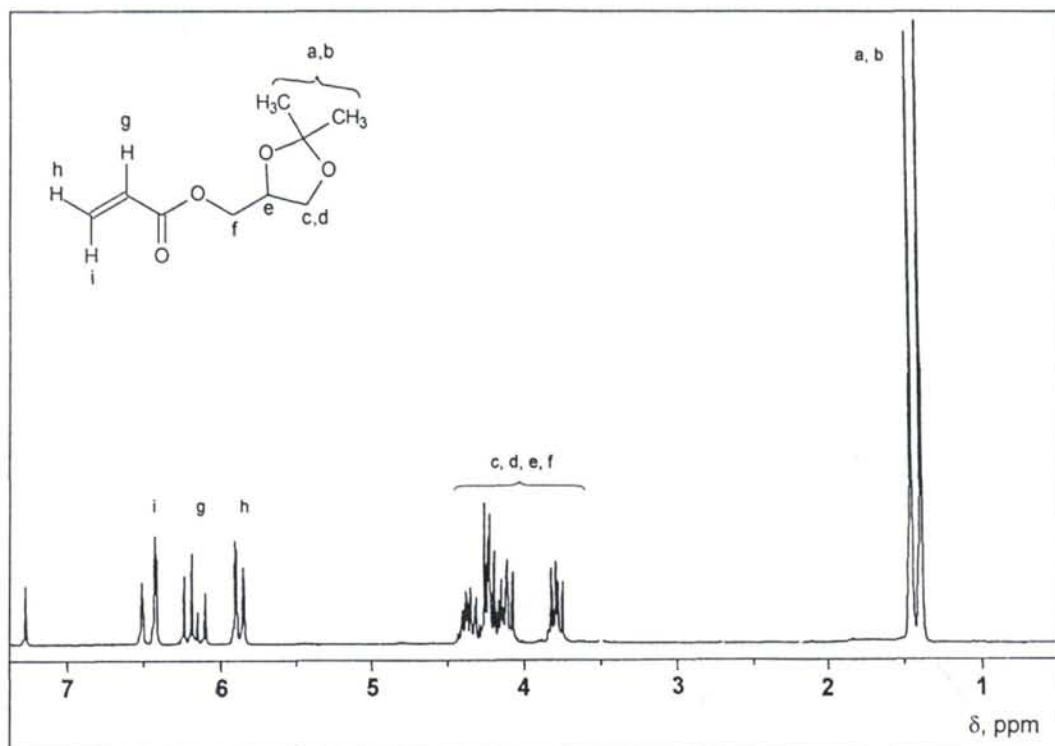


Fig. I.3. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) del acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA).

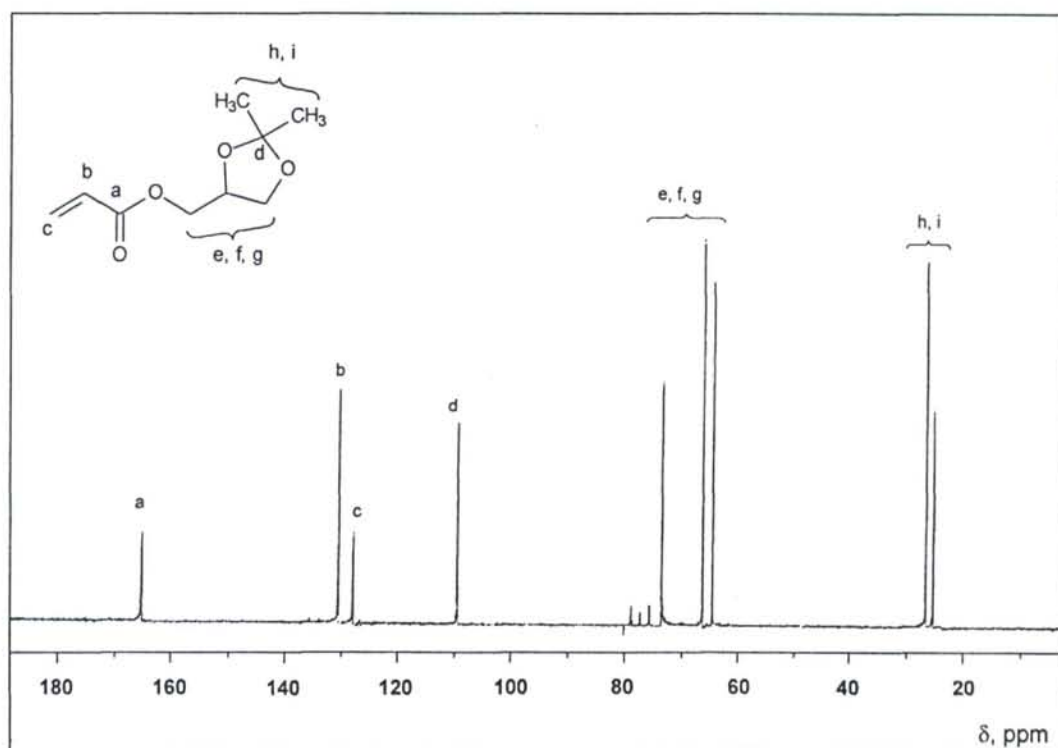


Fig. I.4. Espectro de ^{13}C -RMN (20.2 MHz, CDCl_3) del acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA).

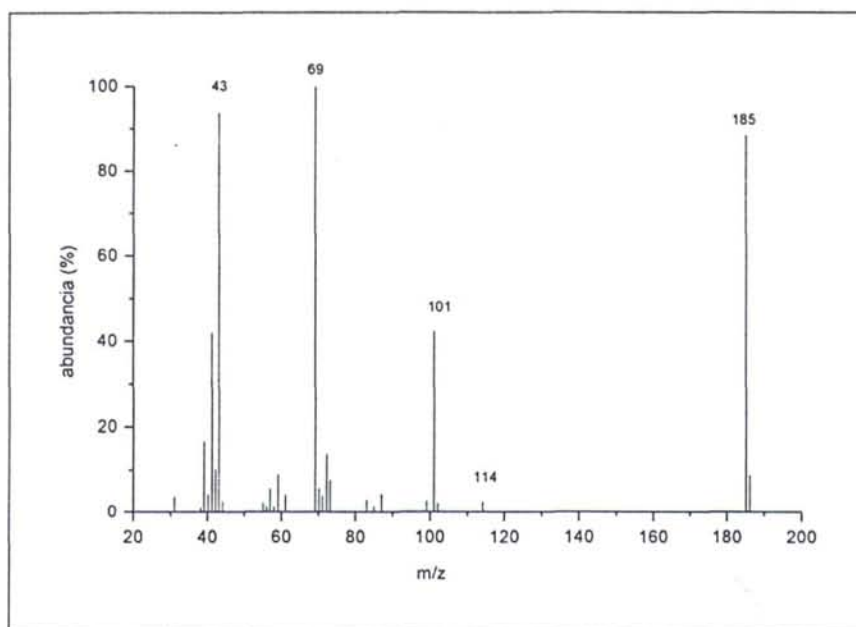


Fig. I.5. Espectro de masas del metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA).

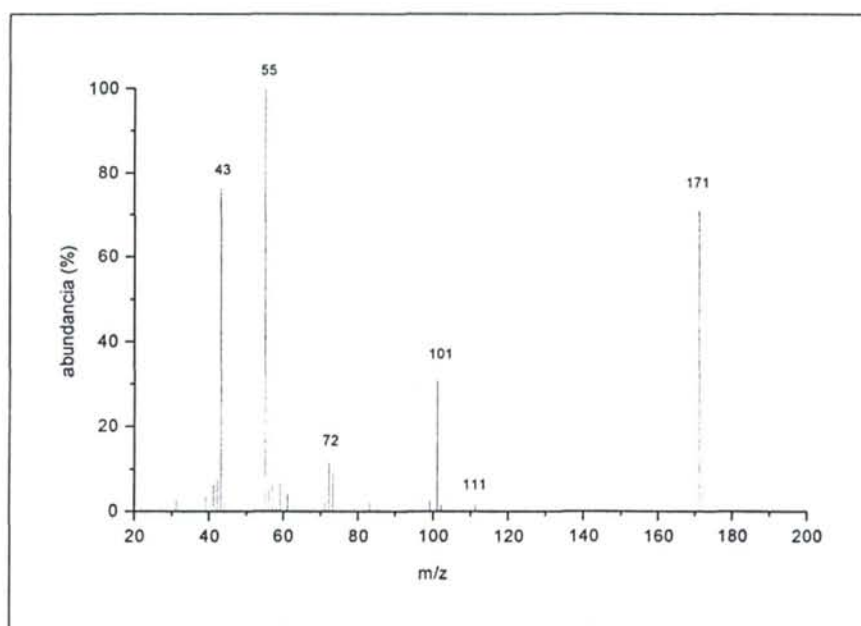


Fig. I.6. Espectro de masas del acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA).

1.4. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN RADICAL DEL MCGA Y ACGA.

1.4.1. Cinéticas de polimerización.

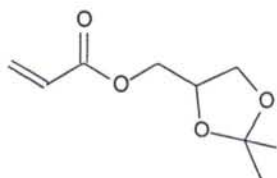
El estudio de la cinética de polimerización por vía radical de monómeros insaturados puede efectuarse utilizando diferentes técnicas de medida de la evolución de la concentración de monómero con el tiempo o de la velocidad de formación de polímero. Los métodos físicos son los más simples y consisten en la separación de diferentes muestras del reactor y su posterior análisis gravimétrico. La dilatometría utiliza el cambio de volumen que experimenta un monómero al pasar a polímero y es uno de los procedimientos más simples y precisos.

La desaparición de un monómero o la aparición de un polímero pueden ser seguidos por espectroscopía, siendo los métodos más usados la espectroscopía infrarroja y de ultravioleta. En la mayor parte de las polimerizaciones en cadena se producen cambios notables en el índice de refracción, así como en la constante dieléctrica del medio, por lo que estos cambios pueden ser también empleados para el estudio de diferentes cinéticas de polimerización. Finalmente cabría indicar la cromatografía de gases como un método muy apropiado para estudios cinéticos, especialmente cuando sean dos o más monómeros los que intervengan en la reacción.

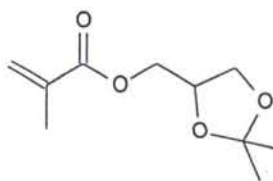
De entre los distintos métodos indicados, y dadas las características de los monómeros, hemos elegido dos de ellos como más adecuados: el espectroscópico (ultravioleta) y el cromatográfico (gases). Por otra parte, y con objeto de comparar la reactividad de los distintos monómeros, se ha estudiado también la cinética de polimerización de tres monómeros bien conocidos como son el metacrilato de metilo (MMA), el metacrilato de ciclohexilo (MCYA) y el acrilato de metilo (MA).

Al mismo tiempo, la medida de las constantes cinéticas de estos últimos monómeros utilizando el método espectroscópico ha sido también determinante para garantizar la validez y precisión del procedimiento empleado. Además de lo indicado, interesa resaltar que la determinación de valores precisos de la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ requiere también disponer de valores de las constantes de descomposición que hayan sido obtenidos en condiciones similares o, a ser posible, idénticas a las del medio de reacción. Aunque normalmente los valores de k_d del iniciador empleado, 2,2'-azobisisobutironitrilo, varían ligeramente con el disolvente, sí que existen

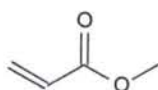
diferencias, especialmente en medios polares,²⁶ que pueden originar cambios en los valores de $k_p/k_t^{1/2}$. Por eso se consideró necesario determinar las constantes de descomposición del iniciador a diferentes temperaturas en los dos disolventes en los que fueron realizadas las polimerizaciones de los distintos monómeros: dioxano y dioxano-agua. El uso de la espectroscopía Ultravioleta Visible permitía también la obtención de dichas constantes de descomposición durante el transcurso de las reacciones de polimerización, por lo que algunas medidas fueron realizadas de esta manera para contrastar con los resultados obtenidos en ausencia de monómero.



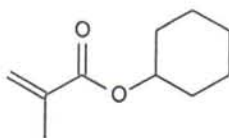
Acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo. (ACGA)



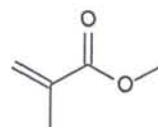
Metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA)



Acrilato de metilo (MA)



Metacrilato de ciclohexilo (MCYA)



Metacrilato de metilo (MMA)

1.4.2. Determinación por espectroscopía Ultravioleta-Visible de las constantes de descomposición del iniciador en dioxano y en dioxano-agua.

1.4.2.1. Parte experimental.

Las constantes de descomposición de compuestos que dan origen a radicales libres se determinan normalmente mediante medidas de alguno de los productos que se forman durante la reacción. En el caso del AIBN, el control de la formación de nitrógeno con el tiempo es un método muy apropiado dada la gran precisión de los aparatos de medida de presión. Con otras técnicas, como las espectroscópicas, se determinan las constantes de descomposición midiendo las concentraciones instantáneas del iniciador. A continuación se describe el procedimiento seguido para el estudio de la descomposición del AIBN, realizado por espectroscopía UV-VIS, la obtención de los valores de k_d y su comparación con los indicados en la bibliografía.

El iniciador fue purificado mediante sucesivas cristalizaciones en metanol, seguido finalmente de secado a temperatura ambiente bajo alto vacío. Los disolventes utilizados, dioxano y agua, se purificaron siguiendo las técnicas habituales. Las concentraciones de iniciador fueron variables dentro del intervalo comprendido entre 0,05 y 0,01 mol/l, que es también el intervalo de concentración utilizado en la polimerización de los distintos monómeros acrílicos y metacrílicos. La mezcla de reacción (disolvente e iniciador) se introducía en una cubeta de cuarzo de un espectrofotómetro de UV-Vis Varian Cary3-Bio termostatzada mediante un sistema Peltier Varian Cary con un control de temperatura de $\pm 0,05$ °C.

El espectrofotómetro fue programado para que a intervalos de tiempo regulares registrase el espectro de la muestra a longitudes de onda comprendidas entre 200 y 500 nm. Para la medida de la variación de la concentración de iniciador con el tiempo se seleccionó la longitud de onda de 344 nm, correspondiente a uno de los máximos de absorción del AIBN, cuyo espectro se muestra en la figura I.7, así como la modificación de su espectro con el tiempo de reacción a una temperatura de 50°C.

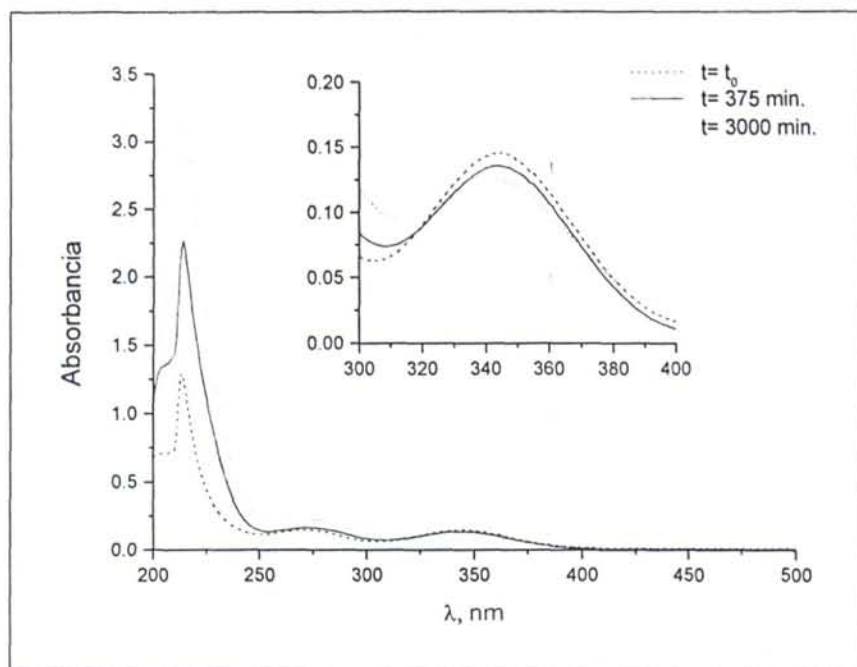


Fig. I.7. Variación del espectro de UV-VIS del AIBN con el tiempo de reacción a 50°C. (Disolvente: dioxano).

I.4.2.2. Resultados.

La medida de la variación de la absorbancia con el tiempo a la longitud de onda seleccionada, $\lambda=344$ nm, permite obtener los valores de las correspondientes constantes de descomposición del iniciador mediante aplicación de la ecuación:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty)\exp(-k_d t) \quad (I.5)$$

donde A_0 , A_t and A_∞ son, respectivamente, las absorbancias del iniciador a $\lambda = 344$ nm al comienzo de la reacción, al tiempo t y a tiempo infinito. Para una correcta determinación de los valores de k_d es necesario que se observen cambios significativos en la absorbancia medida, por lo que las cinéticas de descomposición del AIBN han sido estudiadas hasta concentraciones de iniciador 20% inferiores a las iniciales, lo que significaba tiempos de reacción muy elevados, dado que las constantes de descomposición del AIBN^{26,54-57} a las temperaturas de trabajo son del orden de 10^{-5} .

⁵⁴ T. J. Tulig y M. Tirrel, *Macromolecules*, **1982**, *15*, 459.

⁵⁵ C. E. H. Bawn y D. Verdin, *Trans. Faraday Soc.*, **1960**, *56*, 815.

⁵⁶ J. P. Van Hook y A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 779.

⁵⁷ T. F. McKenna, A. Villanueva, A. M. Santos, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 571.

10^{-6} s^{-1} con tiempos de vida media comprendidos entre 20 y 200 horas. Un ejemplo de la variación de la absorbancia del AIBN en función del tiempo se muestra en la figura I.8, junto con la curva continua correspondiente a la simulación por ordenador según la ecuación I.5 que da directamente el valor de k_d . La excelente concordancia entre los datos experimentales y los calculados indica que durante las reacciones no se han producido sustancias que puedan absorber a la longitud de onda utilizada y falseen los resultados obtenidos.

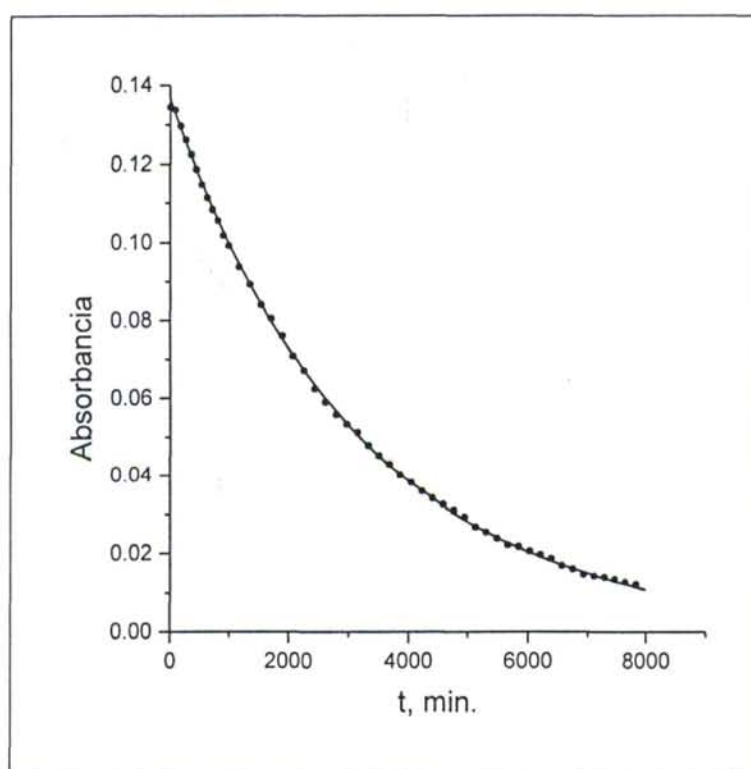


Fig. I.8. Variación de la absorbancia del AIBN con el tiempo en dioxano/agua a 60°C.

Todos los valores de las constantes de descomposición a las distintas temperaturas y en los dos disolventes han sido agrupados en la tabla I.1, así como los determinados por otros investigadores y que son los más utilizados en la polimerización radical iniciada por AIBN.^{26,54-57} La comparación entre estos valores indica que no existen grandes diferencias, aunque sí son suficientemente significativas. Su efecto sobre las constantes de velocidad de polimerización de los monómeros lo veremos en los apartados correspondientes.

En la última columna de la tabla se incluyen también algunos valores de k_d obtenidos directamente de la variación de absorbancia a 344 nm en la misma reacción de polimerización, es decir, los verdaderos valores de k_d . Como puede verse, estos son prácticamente iguales, dentro del error experimental, a los determinados en ausencia de monómero utilizando el método espectroscópico. Esto permite afirmar que bajo las condiciones de reacción utilizadas, las constantes de descomposición del iniciador son independientes de la presencia de monómero en el medio.

Tabla I.1. Valores de la constante de descomposición del AIBN a distintas temperaturas obtenidos a 344 nm utilizando la espectroscopía UV-VIS (k'_d) y encontrados en la bibliografía (k_d).

| T, °C | $k_d \times 10^6$ literatura | $k'_d \times 10^6$ dioxano | $k'_d \times 10^6$ agua/dioxano | $k'_d \times 10^6$ (*) |
|-------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 45 | 1,06 | 0,59 | 0,91 | - |
| 50 | 2,18 | 1,28 | 1,96 | 1,34 |
| 55 | 4,54 | 2,74 | 4,11 | - |
| 60 | 9,15 | 5,70 | 8,45 | 5,84 |
| 65 | 18,50 | 11,60 | 17,00 | 11,50 |

(*) Valores de la constante de descomposición (k'_d) del AIBN obtenidos durante la reacción de polimerización del metacrilato de metilo.

Una representación de Arrhenius en la forma convencional

$$k_d = C \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (I.6)$$

donde C es el factor preexponencial, E_d la energía de activación de la reacción de descomposición del iniciador, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta viene indicada en la figura I.9 tanto para los datos de nuestros experimentos como para los bibliográficos. Como puede observarse las rectas resultantes son prácticamente

paralelas, lo que indica que ambos métodos conducen a valores muy similares de E_d , aunque con diferentes factores preexponenciales.

Las siguientes ecuaciones que incluyen los correspondientes valores de C y E_d derivados de las pendientes y ordenadas en el origen de estas gráficas, describen, en el intervalo de temperaturas estudiado, la dependencia de k_d con la temperatura.

$$k_d = 1,122 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{15399}{T}\right) \quad (\text{diferentes disolventes})$$

$$k'_d = 8,403 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{15462}{T}\right) \quad (\text{dioxano})$$

$$k'_d = 2,818 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{15734}{T}\right) \quad (\text{dioxano/agua})$$

siendo k_d y k'_d las constantes de velocidad de descomposición del iniciador según los datos bibliográficos y las que han sido obtenidas por espectroscopía UV-VIS, respectivamente.

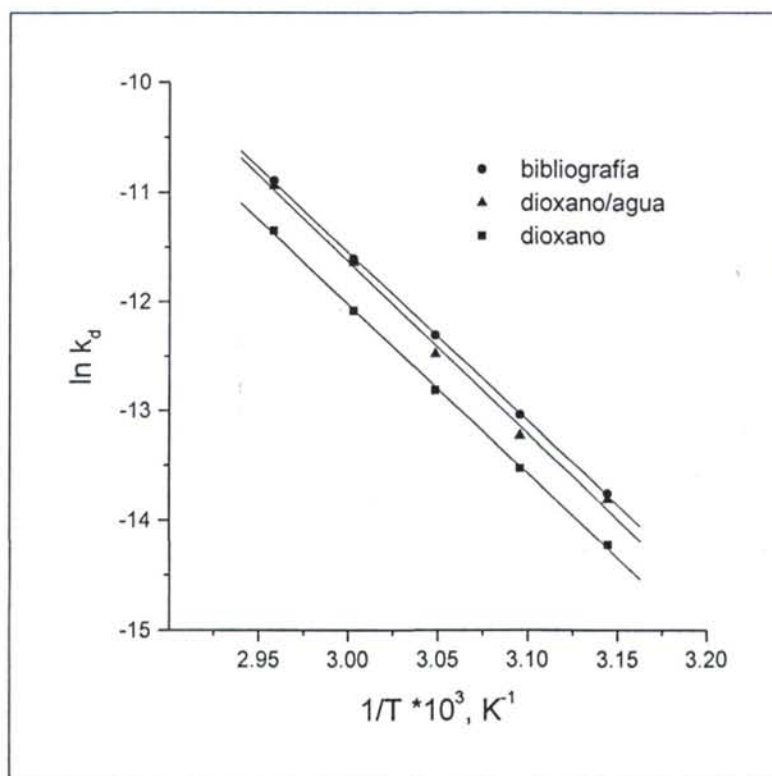


Fig. I.9. Dependencia de k_d con la temperatura para los datos encontrados en la bibliografía y los obtenidos en los experimentos realizados en dioxano y dioxano/agua.

1.4.3. Cinéticas de polimerización de los monómeros por espectroscopía Ultravioleta-Visible.

1.4.3.1. Parte experimental.

Las cinéticas de polimerización del metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA), del metacrilato de metilo (MMA), del metacrilato de ciclohexilo (MCYA), del acrilato de metilo (MA) y del acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA) fueron llevadas a cabo en disolución de dioxano, utilizando AIBN como iniciador y a temperaturas comprendidas entre 45 y 65°C, con concentraciones iniciales de monómero entre 0,5-0,7 mol/l y de iniciador entre $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Todo el dispositivo experimental diseñado para el estudio de la polimerización de estos monómeros, al igual que en los demás que veremos más adelante, es idéntico al indicado para el estudio de las cinéticas de descomposición del iniciador. A partir de este momento nos limitaremos a señalar aquello que sea diferente y más relevante en las diferentes polimerizaciones.

Para la medida de la variación de la absorbancia de los monómeros con el tiempo se seleccionaron las longitudes de onda de 284 nm (MCGA), 280 nm (MMA), 283 nm (MCYA), 282 nm (MA) y 286 nm (ACGA) respectivamente, ya que a estos valores de λ se observaban cambios importantes de absorbancia durante el transcurso de la reacción. Los tiempos de reacción a cada temperatura fueron los apropiados para alcanzar conversiones muy altas y también para poder determinar de forma adecuada el valor de la absorbancia a tiempo infinito.

La determinación del cociente $k_p/k_t^{1/2}$ se ha efectuado mediante el uso de la ecuación I.2, adaptada a la técnica de medida utilizada. En este caso, la relación entre la concentración inicial y la concentración instantánea de monómero es equivalente a $(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)$ donde A_0 , A_t y A_∞ son, respectivamente, las absorbancias del monómero a la longitud de onda considerada al comienzo de la reacción, al tiempo t y a tiempo infinito. Por tanto, la ecuación I.2 se transforma en:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp \left\{ -2k_p (2f I_0 / k_t k_d)^{1/2} [1 - \exp(-k_d t/2)] \right\} \quad (1.7)$$

La simulación por ordenador de los datos experimentales utilizando esta ecuación permite la determinación de A_∞ y $k_p/k_t^{1/2}$. Los valores de k_d necesarios para los cálculos fueron tomados de la literatura y también de los determinados por espectroscopía de la forma indicada anteriormente.

Como se verá después se comprueba una excelente concordancia entre las curvas calculadas y las experimentales lo que indica que estas polimerizaciones son bien descritas por los mecanismos cinéticos normales incluso hasta altas conversiones, al menos a las concentraciones de monómero utilizadas en nuestros experimentos.

Una vez calculado el valor de A_∞ , los grados de conversión a diferentes tiempos se determinaban directamente a partir de los valores de A_0 , A_t y A_∞ . La reactividad del monómero a las diferentes temperaturas es finalmente expresada, como es habitual, mediante los valores de $k_p/k_t^{1/2}$, calculados teniendo en cuenta un valor del factor de eficacia del iniciador, f , de 0,6.

1.4.3.2. Resultados.

Cinéticas de polimerización del MCGA.

El estudio de la cinética de polimerización del MCGA mediante espectroscopía UV-VIS ha sido efectuado a temperaturas comprendidas entre 45 y 65°C, con una concentración de monómero de 0,55 mol/l y de iniciador de $8,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Algunos resultados experimentales de las cinéticas de polimerización para este monómero se muestran en las figuras I.10 y I.11 en las que se representan las variaciones de absorbancia y conversión frente al tiempo a las diferentes temperaturas de trabajo. En la tabla I.2 se muestran los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ promedio de varios experimentos, determinados como se ha indicado anteriormente.

Aparentemente a ninguna de las temperaturas estudiadas se detectan efectos que puedan indicar la existencia de aumentos anómalos en la viscosidad del medio de reacción que dieran lugar al efecto gel. De hecho, el medio de reacción permanece en forma de una disolución homogénea de la que posteriormente se obtenía un polímero soluble en diferentes disolventes orgánicos.

Sin embargo, hay que señalar que posteriores reacciones de polimerización llevadas a cabo con este mismo monómero han dado lugar a la formación de geles.

Realmente, la única diferencia existente entre estos experimentos y los anteriormente indicados era únicamente una concentración de iniciador ligeramente más alta. Ante este hecho no encontramos explicación alguna de las causas que pueden haber provocado el efecto Trommsdorff porque, lógicamente, a igualdad de concentración de monómero y diferentes concentraciones de iniciador, el efecto gel se produciría más fácilmente a menores concentraciones de iniciador como consecuencia de una mayor viscosidad del medio de reacción.

Es de hacer notar que en las curvas cinéticas correspondientes a estas reacciones (figura I.12), no se observan cambios significativos en la absorbancia del medio de reacción que indiquen un aumento anómalo de la velocidad de polimerización. Como puede verse en esta figura la variación de la absorbancia se produce, al igual que en las otras cinéticas, de forma normal, sin que existan discontinuidades. El tratamiento de los datos cinéticos ha sido efectuado de igual manera que los anteriores y permite obtener unos valores de las constantes de velocidad que son, sin embargo, mucho mayores (tabla I.2) que los determinados en aquellas reacciones que llegaron prácticamente hasta conversión total sin que se produjera el efecto gel. También es interesante resaltar que la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ en las reacciones con efecto gel es prácticamente independiente de la temperatura de reacción. Los datos de estas reacciones de polimerización no han sido utilizados a efectos comparativos entre los distintos monómeros estudiados.

En la figura I.13 se muestra un ejemplo de la variación de la absorbancia de las mezclas de reacción con el tiempo a 60°C de los monómeros MCGA, MMA, MA, MCYA y ACGA. La observación de esta figura muestra que, a diferencia de lo que ocurre en la polimerización del metacrilato de metilo, para el que la absorbancia a tiempo infinito tiende a valores próximos a cero, en el metacrilato de ciclohexilo y en el acrilato de metilo este valor se sitúa en torno a 0,5, y en el caso de la polimerización del MCGA y ACGA tiende a valores próximos a 1,5 y 1 respectivamente, en las condiciones experimentales utilizadas, lo que indica que el coeficiente de extinción molar para los polímeros PMCGA y PACGA es mucho mayor que los correspondientes al PMMA, PMA y PMCYA. Podría aducirse que el correspondiente coeficiente de extinción molar del polímero debería calcularse y ser tenido en cuenta en la ecuación de velocidad, pero ello es innecesario ya que la ecuación I.7 incluye la absorbancia debida al polímero durante el transcurso de la reacción de polimerización.

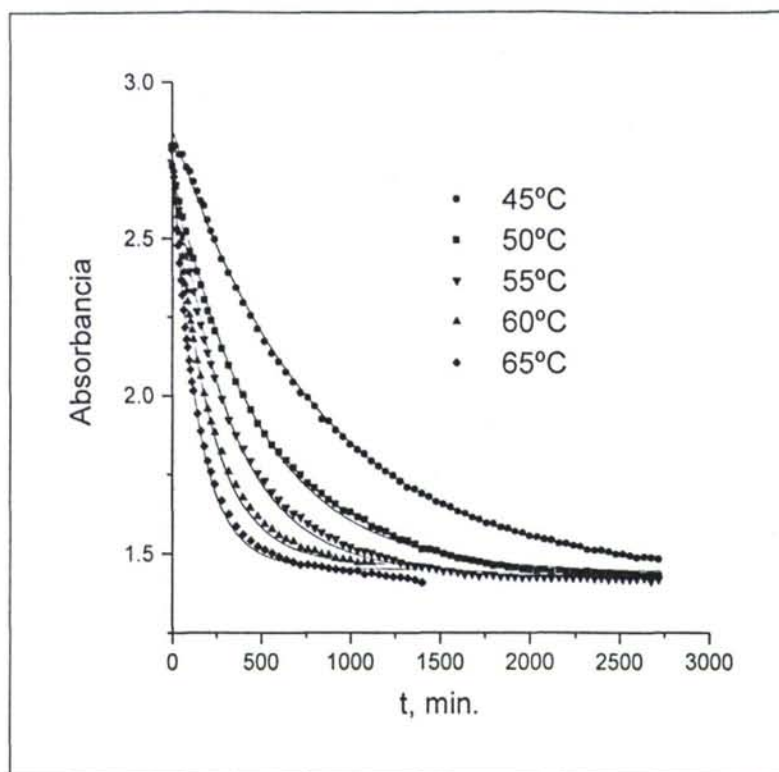


Fig. I.10. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCGA. (Disolvente: dioxano).

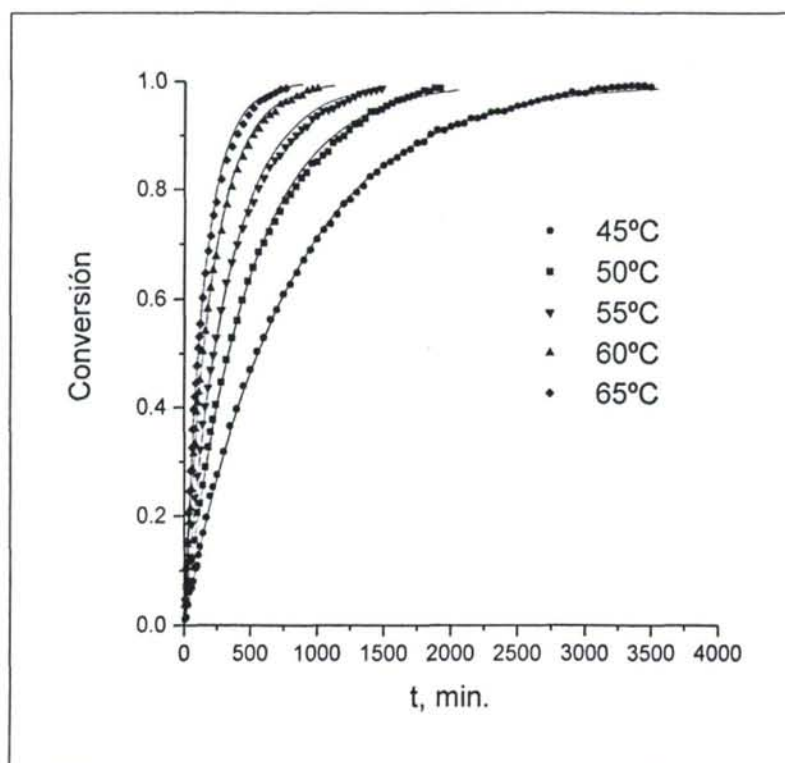


Fig. I.11. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCGA. (Disolvente: dioxano).

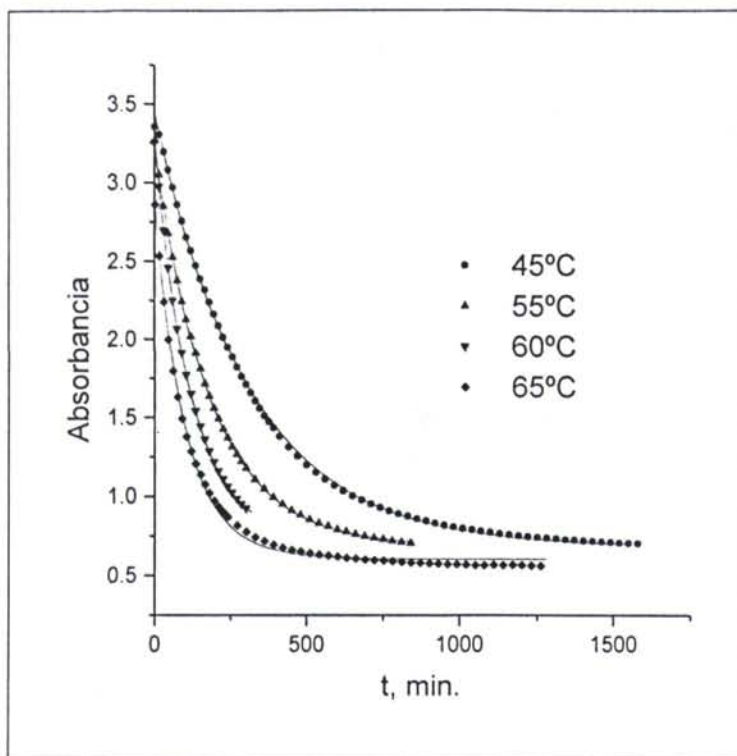


Fig. I.12. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCGA con efecto gel. (Disolvente: dioxano).

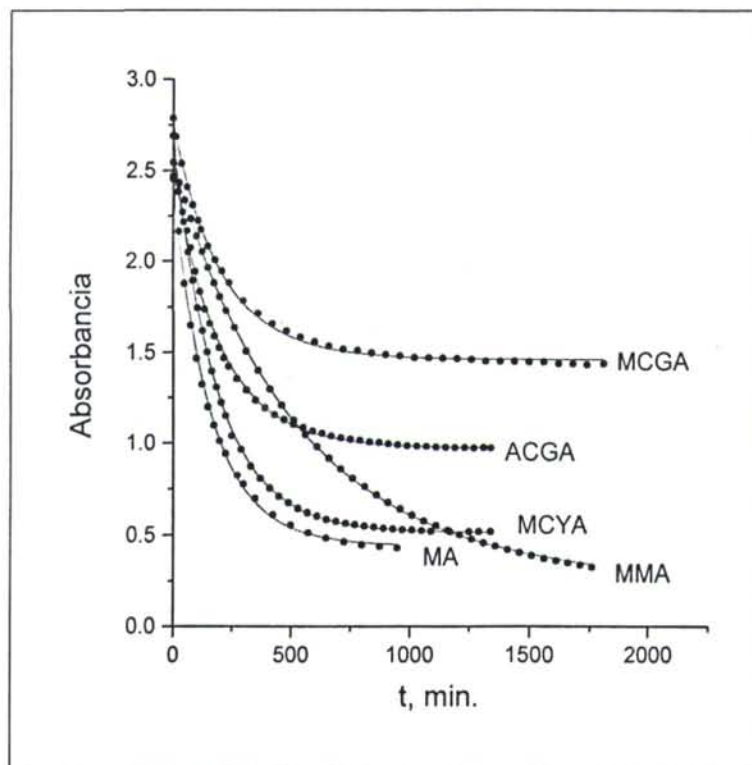


Fig. I.13. Variación de la absorbancia con el tiempo en la polimerización del MCGA, del ACGA, del MMA, del MA y del MCYA. (Disolvente: dioxano; temperatura: 60°C).

Tabla I.2. Valores de las constantes cinéticas de la polimerización del MCGA en dioxano a distintas temperaturas.

| $k'_p/k'_t^{1/2}$ ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) | $k_p/k_t^{1/2}$ ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) | T (°C) | $k_p/k_t^{1/2}$ (*) ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) | $k'_p/k'_t^{1/2}$ (*) ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) |
|--|--|-----------|--|--|
| 0,26 ₁ | 0,19 ₅ | 45 | 0,34 ₉ | 0,47 ₁ |
| 0,29 ₃ | 0,22 ₅ | 50 | - | - |
| 0,30 ₃ | 0,23 ₆ | 55 | 0,36 ₄ | 0,46 ₉ |
| 0,32 ₇ | 0,26 ₁ | 60 | 0,34 ₈ | 0,47 ₈ |
| 0,33 ₃ | 0,26 ₅ | 65 | 0,38 ₄ | 0,48 ₆ |

(*) Valores de $k_p/k_t^{1/2}$ obtenidos en la polimerización del MCGA con efecto gel.

Cinéticas de polimerización del ACGA.

Las cinéticas de polimerización del ACGA han sido realizadas utilizando las mismas técnicas experimentales que han sido adecuadamente indicadas para el MCGA, con la única diferencia de que, dada la mayor reactividad de los monómeros acrílicos, las concentraciones de iniciador utilizadas han sido aproximadamente diez veces menores.

El conjunto de reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a temperaturas comprendidas entre 45-65°C, con una concentración de monómero de 0,55 mol/l y dos concentraciones diferentes de iniciador, $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l y $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Algunos de los resultados cinéticos para este monómero se muestran en las figuras I.14 y I.15 en las que se representa la variación de la absorbancia a 286 nm (longitud de onda utilizada para este monómero), y la conversión frente al tiempo para cinéticas en las que se utilizaron concentraciones de iniciador de $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Las correspondientes curvas simuladas con la ecuación I.7 se incluyen también en las mismas figuras.

Para ambas concentraciones de iniciador se obtuvieron valores de $k_p/k_t^{1/2}$ en el intervalo 0,4-0,9 $l^{1/2}/mol^{1/2}s^{1/2}$, pareciendo existir una ligera influencia de la concentración del mismo, pues se observa que los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ son más elevados a concentraciones más altas de iniciador. La tabla I.5 da los valores medios de $k_p/k_t^{1/2}$ para todas las reacciones de polimerización llevadas a cabo con este monómero con un error standard estimado de la media que puede considerarse inferior al 15%.

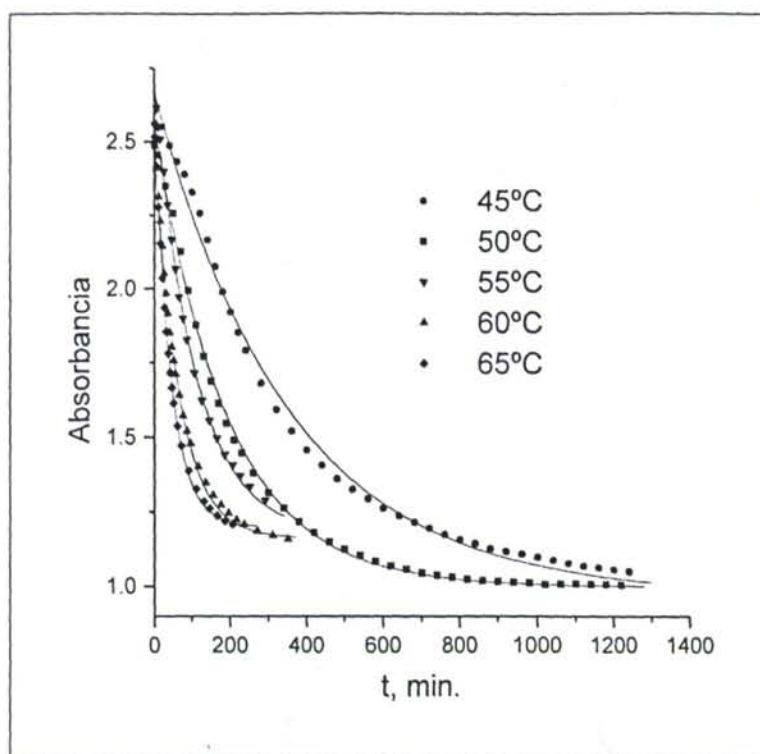


Fig. I.14. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del ACGA. (Disolvente: dioxano; concentración de iniciador, $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

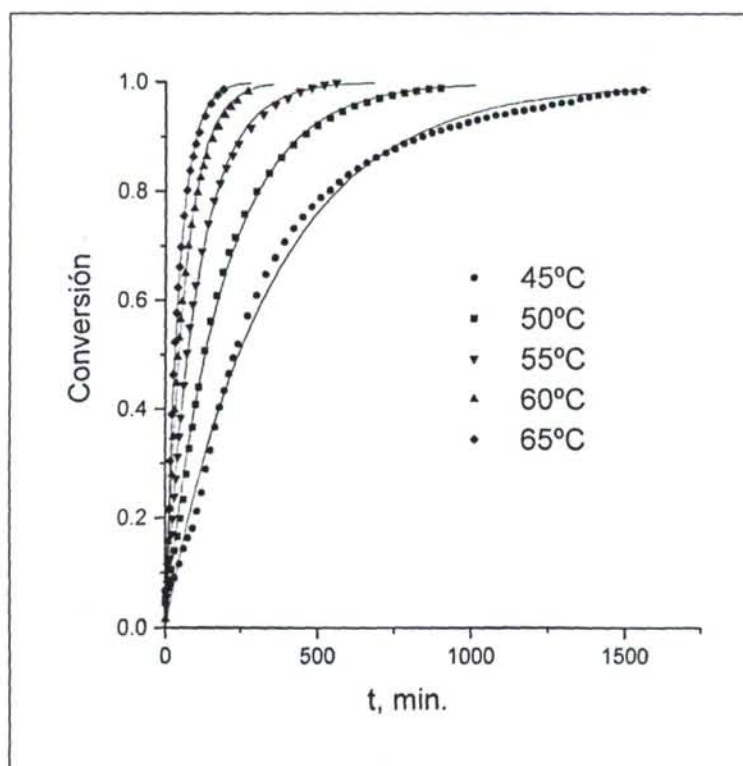


Fig. I.15. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del ACGA (Disolvente: dioxano; concentración de iniciador, $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Cinéticas de polimerización del MMA, MCYA y MA.

En la polimerización de los tres monómeros comerciales MMA, MCYA y MA se han determinado las constantes cinéticas aplicando el mismo procedimiento que con los monómeros anteriores. Las condiciones de reacción utilizadas para cada monómero se encuentran recogidas en la tabla I.3.

Tabla I.3. Condiciones iniciales utilizadas en las reacciones polimerización del MMA, del MCYA y del MA.

| Monómero | $[M_0]$ (mol/l) | $[I_0]$ (mol/l) |
|----------|--------------------|---------------------|
| MMA | 0,56 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ |
| MCYA | 0,55 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ |
| MA | 0,67 | $8,9 \cdot 10^{-3}$ |

Las curvas cinéticas correspondientes a estos monómeros, junto con las calculadas según la ecuación I.7 se muestran en las figuras I.16-I.21 y los resultados cinéticos obtenidos se muestran en las tablas I.4 y I.5, para todos los monómeros estudiados. En la última columna de la tabla I.4 se muestran también algunos datos bibliográficos obtenidos para la polimerización del metacrilato de metilo.

Tabla I.4. Valores de las constantes cinéticas obtenidas en la polimerización del MMA, MCYA y MCGA en dioxano a diferentes temperaturas.

| T (°C) | $k_p/k_t^{1/2}$ (MMA) ($l^{1/2} mol^{-1/2} s^{-1/2}$) | $k_p/k_t^{1/2}$ (MCYA) ($l^{1/2} mol^{-1/2} s^{-1/2}$) | $k_p/k_t^{1/2}$ (MCGA) ($l^{1/2} mol^{-1/2} s^{-1/2}$) | $k_p/k_t^{1/2}$ (MMA) (*) ($l^{1/2} mol^{-1/2} s^{-1/2}$) |
|-----------|--|---|---|--|
| 45 | 0,07 ₃ | 0,14 ₃ | 0,19 ₅ | - |
| 50 | 0,08 ₂ | 0,15 ₉ | 0,22 ₅ | 0,10 ₂ |
| 55 | 0,08 ₈ | 0,18 ₇ | 0,23 ₆ | - |
| 60 | 0,09 ₇ | 0,19 ₃ | 0,26 ₁ | 0,12 ₂ |
| 65 | 0,10 ₀ | 0,19 ₇ | 0,26 ₅ | 0,13 ₄ |

(*) Datos bibliográficos.

Tabla I.5. Valores de las constantes cinéticas obtenidas en la polimerización del ACGA y MA en dioxano a diferentes temperaturas.

| T (°C) | $k_p/k_t^{1/2}$ (ACGA) ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) | $k_p/k_t^{1/2}$ (MA) ($l^{1/2}mol^{-1/2}s^{-1/2}$) |
|-----------|---|---|
| 45 | 0,43 ₀ | 0,27 ₃ |
| 50 | 0,54 ₂ | 0,28 ₁ |
| 55 | 0,68 ₂ | 0,30 ₀ |
| 60 | 0,77 ₈ | 0,34 ₀ |
| 65 | 0,88 ₁ | 0,36 ₀ |

Es interesante señalar en primer lugar que los valores de la relación $k_p/k_t^{1/2}$ correspondientes a la polimerización del metacrilato de metilo son, dentro del error experimental, prácticamente idénticos a los indicados en la literatura para la polimerización de este monómero⁵⁰ (tabla I.4), lo que indica la validez tanto del método espectroscópico empleado como de las ecuaciones utilizadas en la determinación de las constantes cinéticas hasta elevados grados de conversión.

Conviene indicar, por otra parte, que para una mejor claridad en la exposición y sobre todo para la comparación de los datos cinéticos, en estas tablas I.4 y I.5 sólo se han mostrado los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ y no los $k'_p/k_t'^{1/2}$ procedentes, como ya se ha dicho, de considerar las constantes de descomposición del iniciador indicadas en la literatura y las obtenidas por espectroscopía de ultravioleta, respectivamente. Los datos experimentales de la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$, indicados en las tablas I.4 y I.5, reflejan claramente la gran influencia de los sustituyentes sobre la velocidad global de polimerización, con valores dos y tres veces mayores para el MCYA y MCGA en comparación al MMA. En el caso de los monómeros acrílicos se observa un comportamiento similar.

Un primer análisis de los resultados experimentales permite afirmar que para una misma familia de monómeros la velocidad de polimerización es tanto mayor cuanto mayor es el volumen del sustituyente, aunque en el Capítulo III se estudiará más detalladamente la influencia de los sustituyentes y de otros factores sobre las distintas constantes de velocidad.

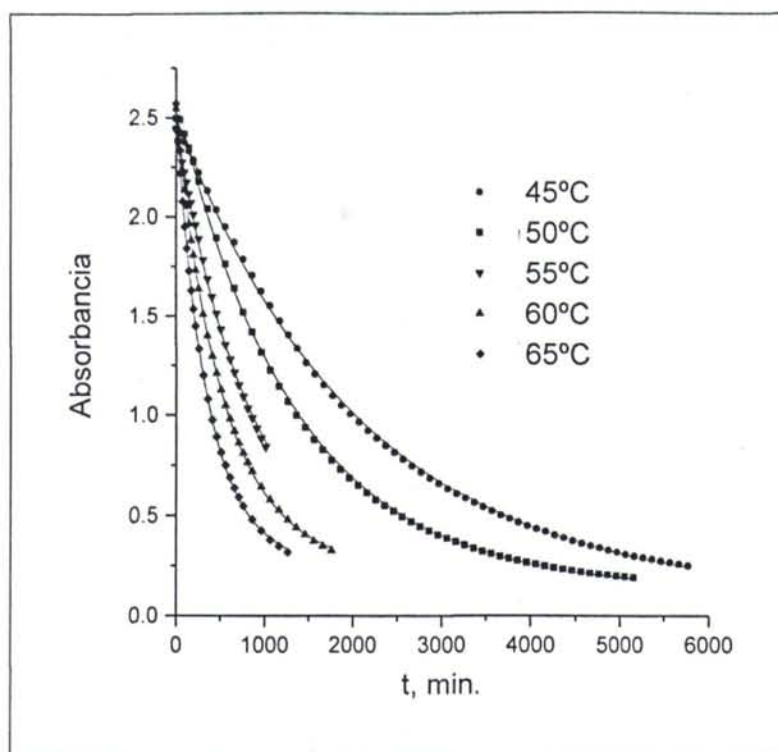


Fig. I.16. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MMA. (Disolvente: dioxano).

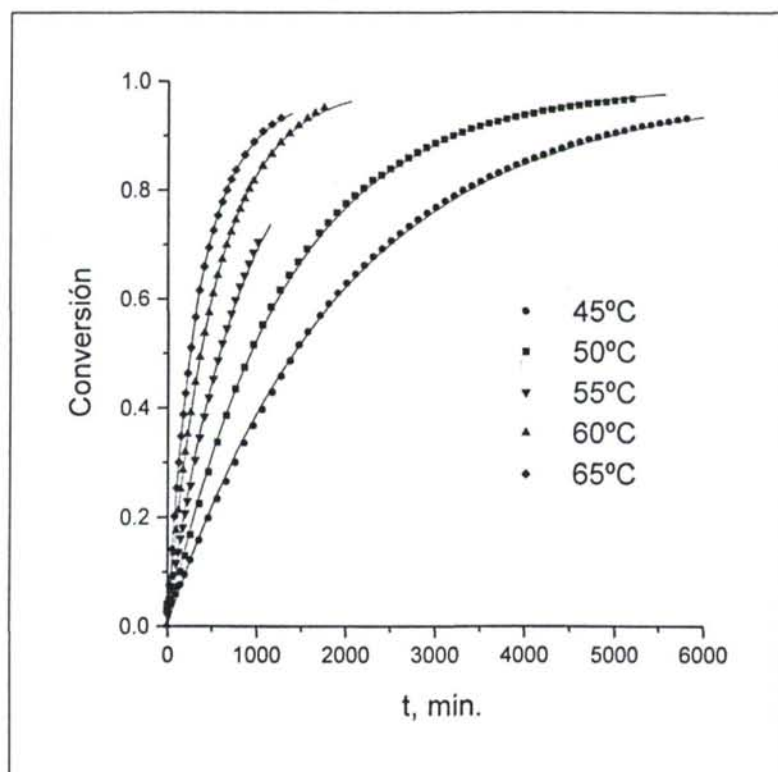


Fig. I.17. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MMA. (Disolvente: dioxano).

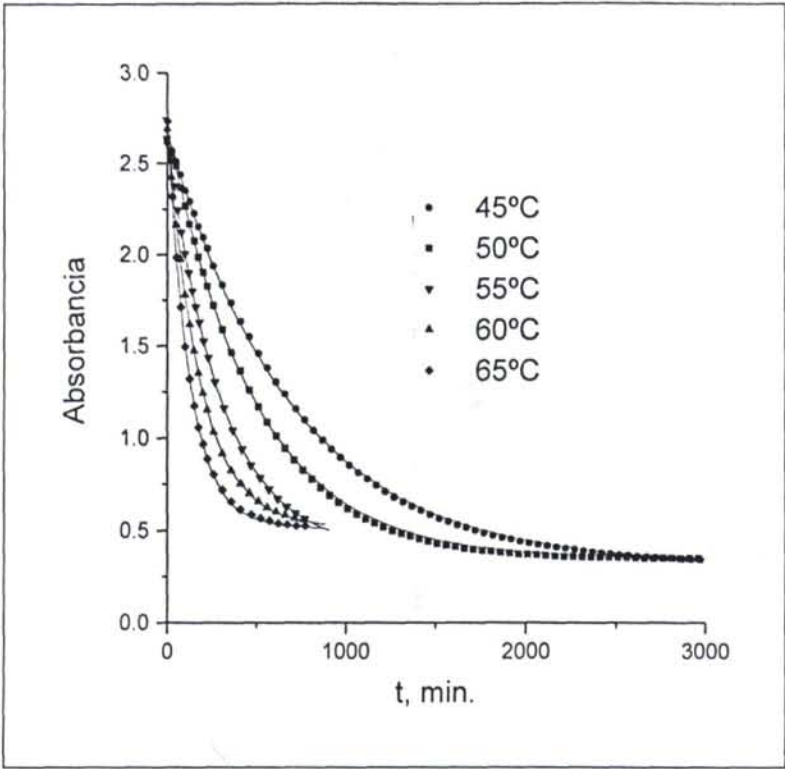


Fig. I.18. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCYA. (Disolvente: dioxano).

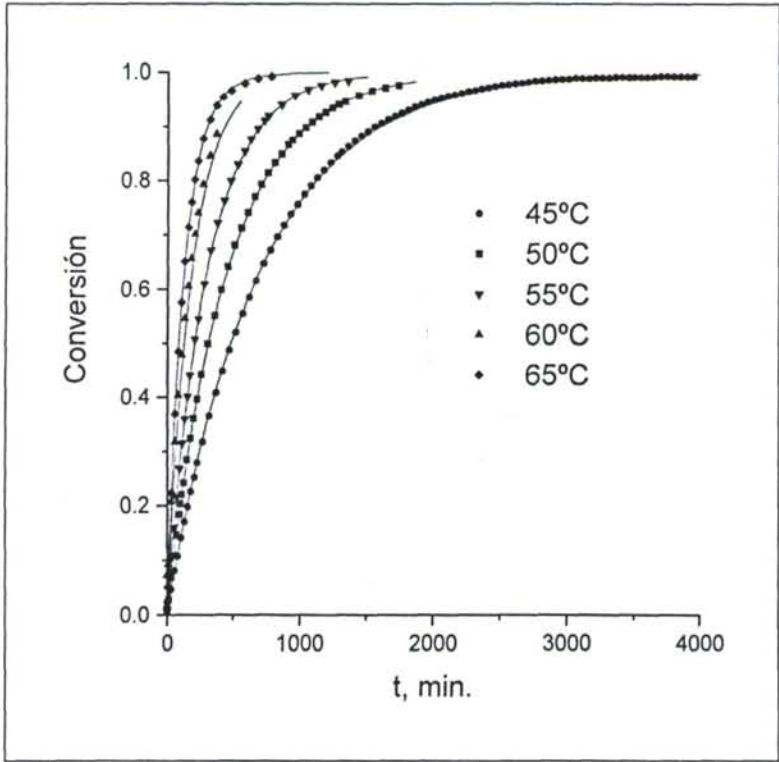


Fig. I.19. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCYA. (Disolvente: dioxano).

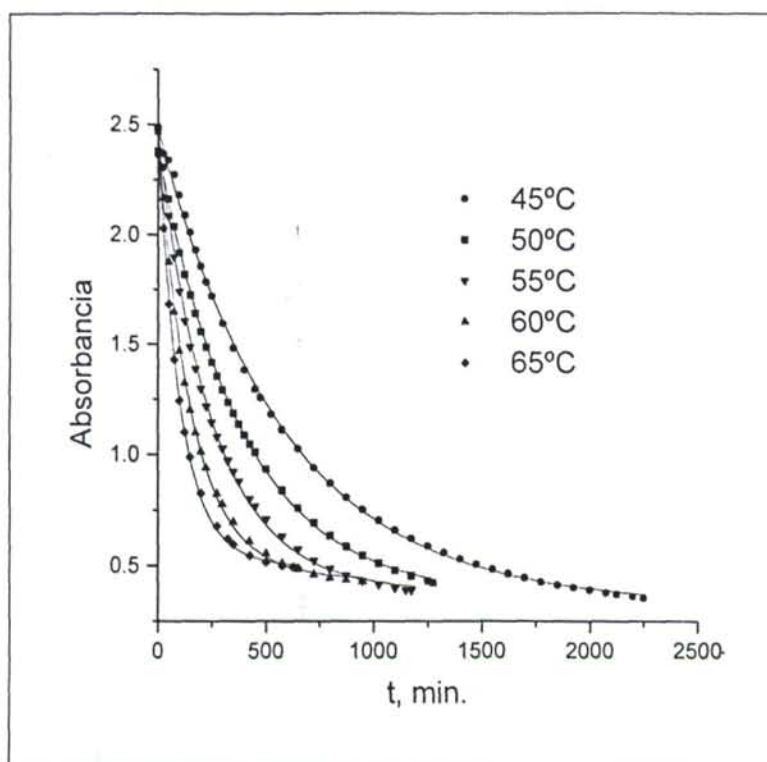


Fig. I.20. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MA. (Disolvente: dioxano).

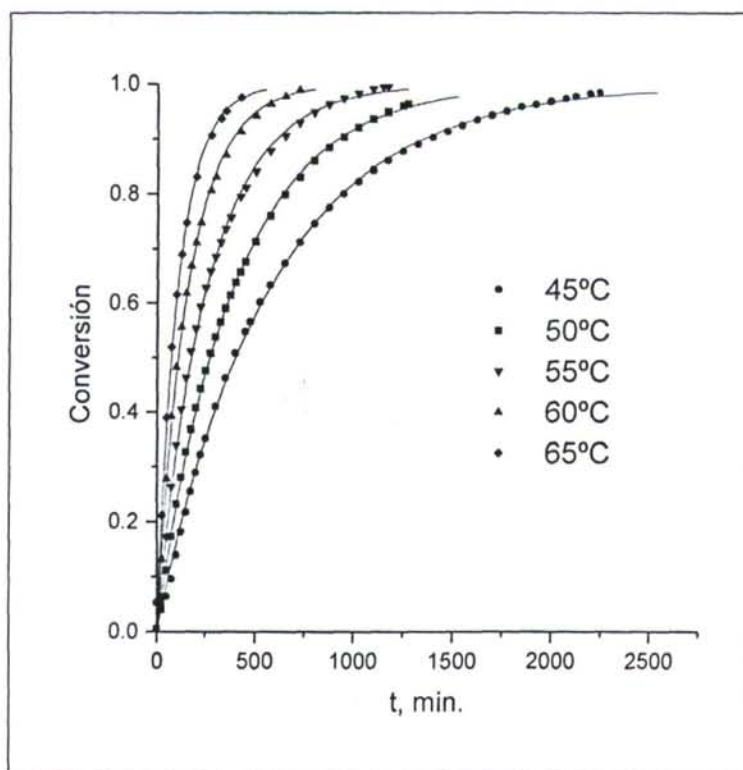


Fig. I.21. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MA. (Disolvente: dioxano).

1.4.4. Cinéticas de polimerización del MCGA y ACGA por cromatografía de gases.

1.4.4.1. Parte experimental.

Las reacciones de polimerización del MCGA y del ACGA se llevaron a cabo en disolución de dioxano a temperaturas comprendidas entre 50 y 65°C en atmósfera de nitrógeno utilizando un reactor de vidrio de tres bocas equipado con doble camisa y agitación. Las concentraciones utilizadas en las reacciones de polimerización para ambos monómeros fueron similares a las indicadas en el método espectroscópico: 1 mol/l para los monómeros y variable entre $2 \cdot 10^{-3}$ y $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l para el iniciador (AIBN). Como sustancia de referencia para el análisis cromatográfico se añadió a la mezcla de reacción 2,2-dimetil-4-acetoximetil-1,3-dioxolano. Las muestras eran extraídas del reactor a intervalos conocidos de tiempo y analizadas en un cromatógrafo de gases que estaba provisto de inyector automático de muestras, de un detector selectivo de masas (sistema GC/MS-5890 Serie II / 5971A, Hewlett-Packard) y de una columna capilar con las siguientes especificaciones: HP-1, 25 m x 0.2 mm x 0.33 μ m; fase estacionaria de metilsilicona entrecruzada, referencia Hewlett-Packard.

En la tabla I.6 se indican los parámetros fijados en el método cromatográfico diseñado para lograr una buena separación y resolución de los picos del monómero y del compuesto de referencia. Las señales cromatográficas fueron asignadas previa interpretación de sus correspondientes espectros de masas. En las figuras I.22 y I.23 se muestran algunos cromatogramas tomados durante el seguimiento de una polimerización del MCGA y ACGA a 55°C.

Tabla I.6. Parámetros característicos del método cromatográfico utilizados en el seguimiento de las distintas reacciones de polimerización.

| | | | |
|---------------------------------|-------|---------------------------|-----|
| Relación de división | 100/1 | Temperatura inyector (°C) | 250 |
| Flujo de helio (ml/min.) | 50 | Temperatura detector (°C) | 325 |
| Presión cabeza de columna (psi) | 12 | Temperatura horno (°C) | 130 |
| Duración del método (min.) | 5 | | |

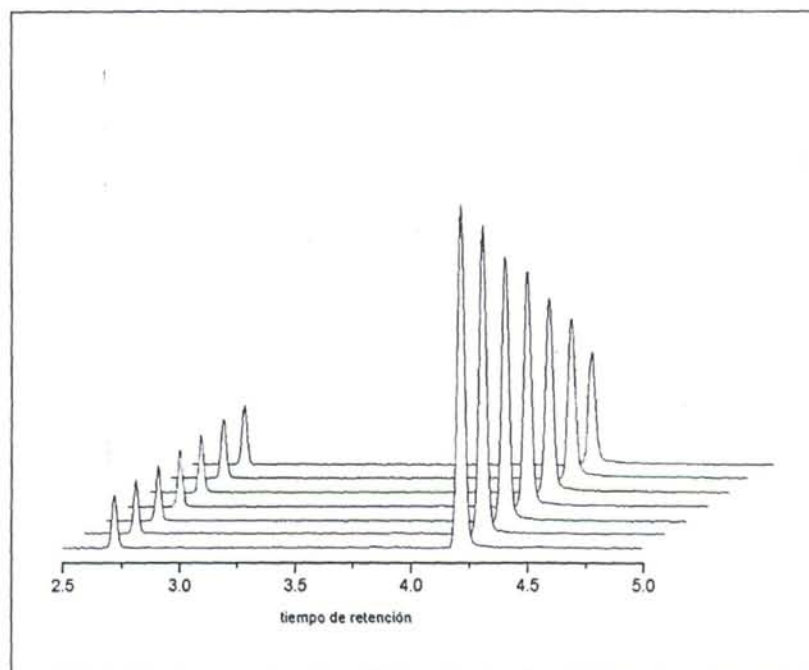


Fig. I.22. Cromatogramas registrados durante polimerización del MCGA a 55° C. (Tiempo de retención de la sustancia patrón: 2,72 min.; tiempo de retención del monómero: 4,22 min.).

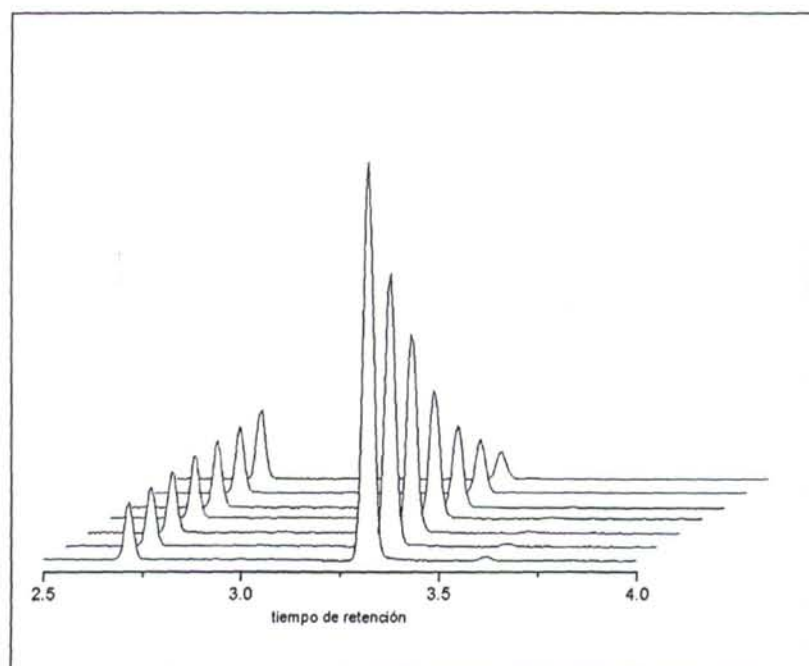


Fig. I.23. Cromatogramas registrados durante la polimerización del ACGA a 55° C. (Tiempo de retención de la sustancia patrón: 2,72 min.; tiempo de retención del monómero: 3,34 min.).

1.4.4.1. Resultados y comparación entre ambos métodos.

Las curvas experimentales que representan la variación de la concentración de monómero con el tiempo, así como la variación de la conversión con el tiempo y las rectas correspondientes al ajuste lineal de los datos obtenidos según la ecuación 1.2 y que permitieron la determinación de las constantes cinéticas, se muestran en las figuras 1.24-1.26. y 1.27-1.29 para estos dos monómeros.

Todos los resultados experimentales correspondientes a la polimerización del MCGA y ACGA, tanto los determinados por espectroscopía Ultravioleta como los cromatográficos se muestran en las tablas 1.7 y 1.8. Se observa que los valores de las constantes cinéticas determinados mediante el método cromatográfico son menores que los obtenidos por espectroscopía para la polimerización del MCGA, existiendo sólo ligeras diferencias en el caso del monómero acrílico. En nuestra opinión, los resultados más fiables son los obtenidos de medidas espectroscópicas, ya que los datos de concentración de monómero se determinan a diferentes tiempos sin manipulación del medio de reacción, mientras que en las medidas de cromatografía se extraen muestras para ser analizadas por lo que el número de puntos experimentales es muy inferior debido a las limitaciones impuestas por el volumen del reactor.

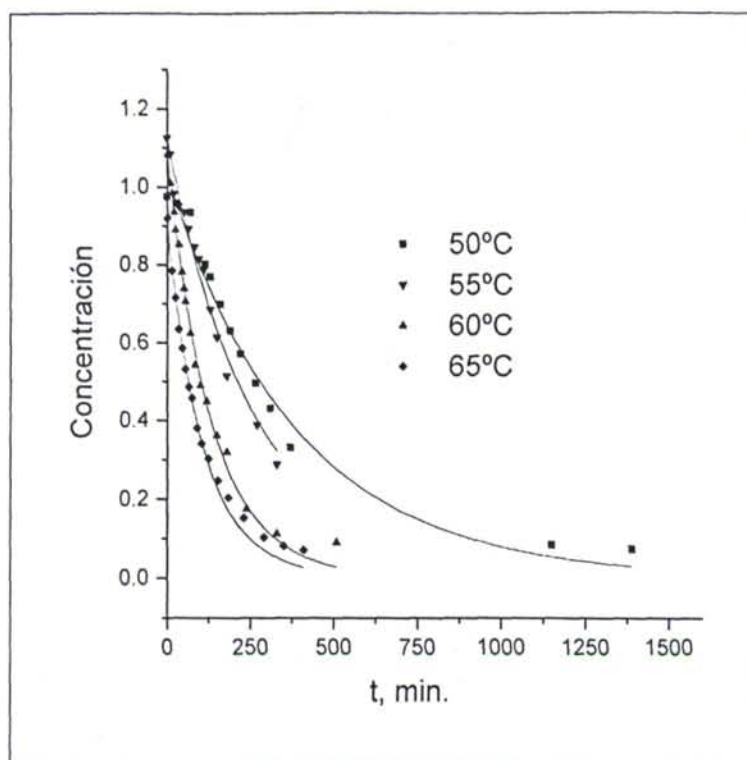


Fig. I.24. Variación de la concentración con el tiempo en la polimerización del MCGA a diferentes temperaturas. (Disolvente: dioxano).

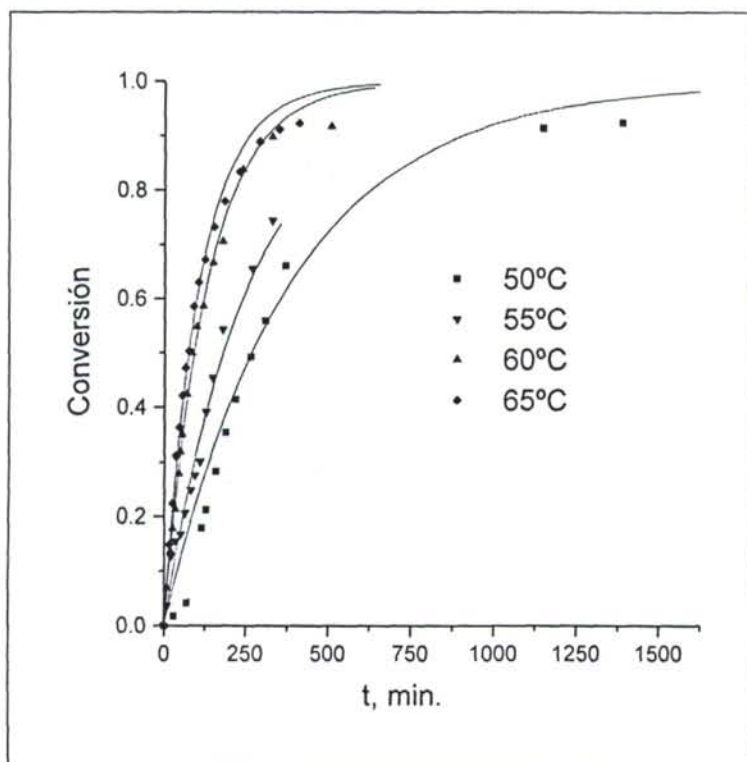


Fig. I.25. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MCGA. (Disolvente: dioxano).

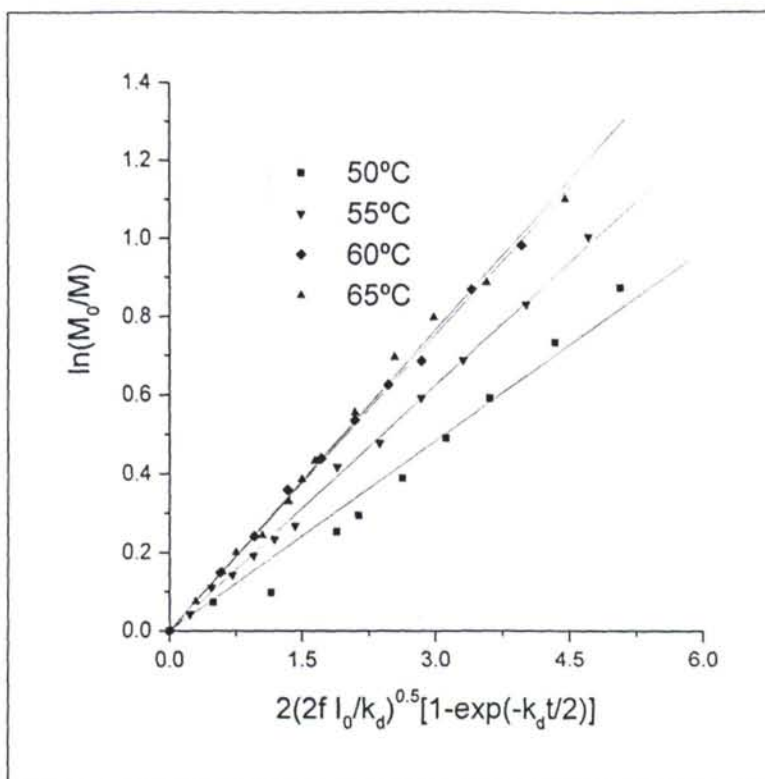


Fig. 1.26. Determinación de las constantes de velocidad para la polimerización del MCGA en dioxano.

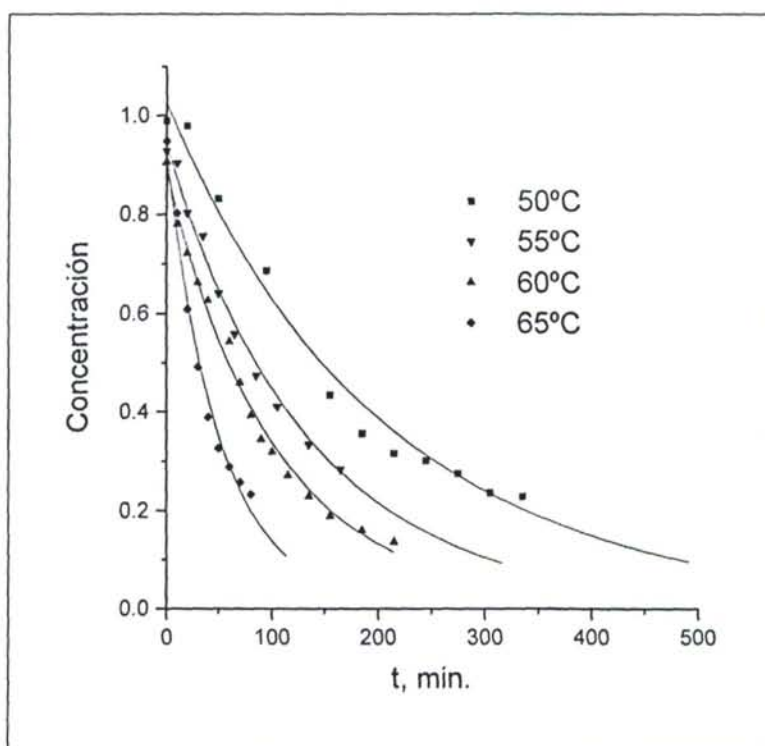


Fig. 1.27 Variación de la concentración con el tiempo en la polimerización del ACGA a diferentes temperaturas. (Disolvente: dioxano).

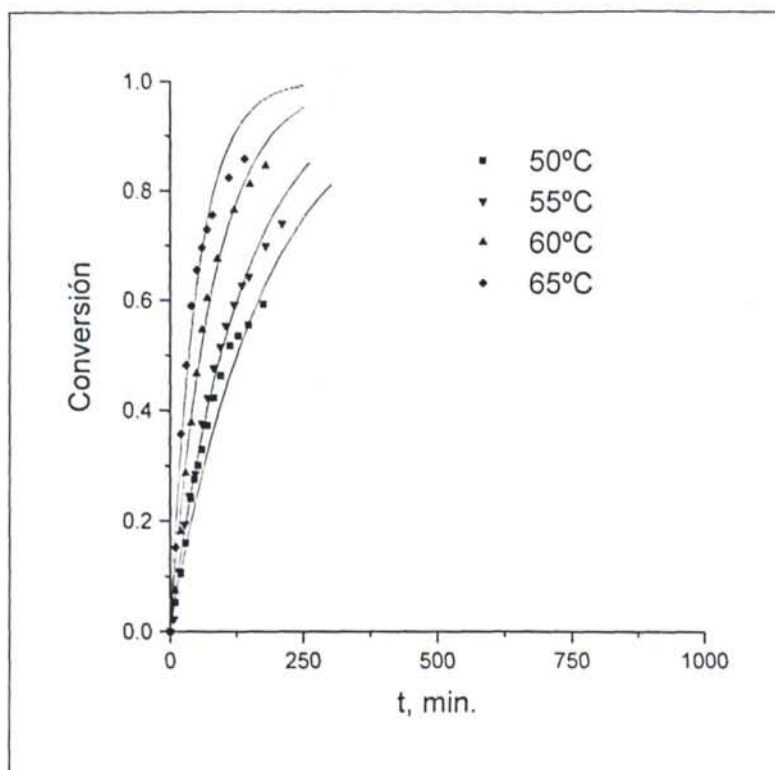


Fig. I.28. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del ACGA. (Disolvente: dioxano).

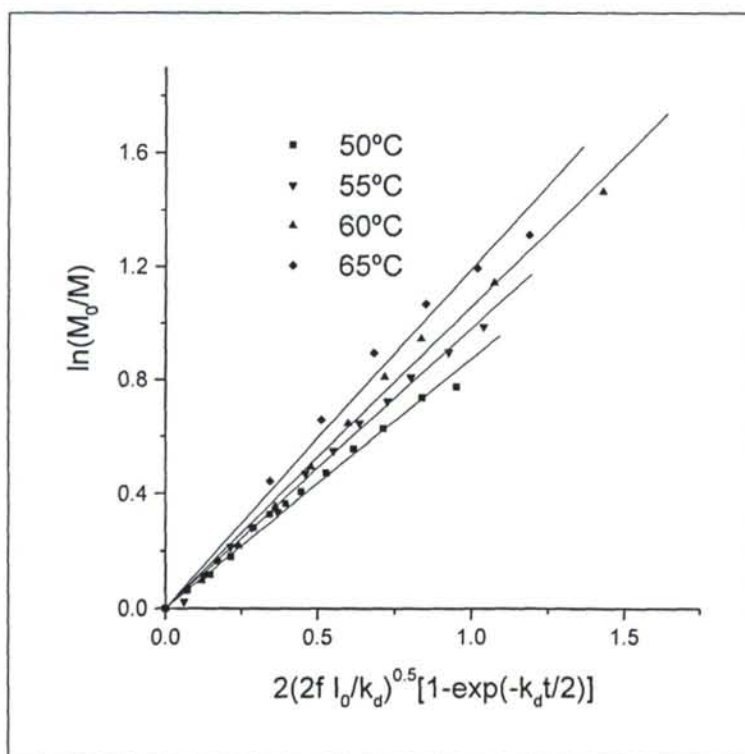


Fig. I.29. Determinación de las constantes de velocidad para la polimerización del ACGA en dioxano.

Tabla I.7. Valores de las constantes cinéticas de la polimerización del MCGA obtenidas por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV) y cromatografía de gases (CG).

| MCGA (UV) | | | MCGA (CG) | |
|---|--|-----------|---|--|
| $k'_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | $k_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | T (°C) | $k'_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | $k_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) |
| 0,26 ₁ | 0,19 ₆ | 45 | - | - |
| 0,29 ₃ | 0,22 ₆ | 50 | 0,18 ₉ | 0,14 ₇ |
| 0,30 ₃ | 0,23 ₆ | 55 | 0,20 ₃ | 0,15 ₈ |
| 0,32 ₇ | 0,26 ₁ | 60 | 0,22 ₁ | 0,17 ₆ |
| 0,33 ₃ | 0,26 ₆ | 65 | 0,22 ₃ | 0,17 ₉ |

Tabla I.8. Valores de las constantes cinéticas de la polimerización del ACGA obtenidas por espectroscopía de ultravioleta-visible (UV) y cromatografía de gases (CG).

| ACGA (UV) | | | ACGA (CG) | |
|---|--|-----------|---|--|
| $k'_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | $k_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | T (°C) | $k'_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | $k_p/k_t^{1/2}$ (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) |
| 0,55 ₅ | 0,43 ₀ | 45 | - | - |
| 0,68 ₆ | 0,54 ₂ | 50 | 0,76 ₆ | 0,58 ₃ |
| 0,86 ₉ | 0,68 ₂ | 55 | 0,96 ₇ | 0,75 ₆ |
| 0,97 ₃ | 0,77 ₈ | 60 | 0,99 ₃ | 0,78 ₉ |
| 1,10 ₄ | 0,88 ₁ | 65 | 1,06 ₄ | 0,84 ₃ |

1.4.5. Energías de activación de las reacciones de polimerización.

Con los datos cinéticos obtenidos se ha procedido a la determinación de las entalpías y entropías de activación de las distintas reacciones de polimerización. De acuerdo con la ecuación de Arrhenius la dependencia de $k_p/k_t^{1/2}$ con la temperatura de reacción viene dada por:

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{RT}\right) \quad (I.8)$$

donde A es el factor preexponencial, $\Delta E^\ddagger = \Delta E_p^\ddagger - \Delta E_t^\ddagger/2$, ΔE_p^\ddagger y ΔE_t^\ddagger son, respectivamente, las energías de activación de propagación y terminación, T es la temperatura absoluta y R es la constante universal de los gases.

Por otra parte, y según la teoría del estado de transición,⁵⁸⁻⁶¹ la constante de velocidad puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \left(\frac{kT}{h}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta F_p^\ddagger - \Delta F_t^\ddagger/2}{RT}\right) \quad (I.9)$$

donde k es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck y ΔF_p^\ddagger y ΔF_t^\ddagger son las energías libres de activación para las reacciones de propagación y terminación.

Teniendo en cuenta que:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S \quad (I.10)$$

donde ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= \Delta H_p^\ddagger - \Delta H_t^\ddagger/2 \\ \Delta S^\ddagger &= \Delta S_p^\ddagger - \Delta S_t^\ddagger/2 \end{aligned} \quad (I.11)$$

⁵⁸ A. A. Frost, R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.

⁵⁹ K. J. Laidler, M. C. King, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 2657.

⁶⁰ D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 2664.

⁶¹ R. G. Gilbert, S. C. Smith, "Theory of Unimolecular and Recombination Reactions", Blackwell: Oxford, 1990.

siendo ΔH_i^\ddagger y ΔS_i^\ddagger ($i = p$ o t) son, respectivamente, las entalpías y entropías de activación para las reacciones de propagación y terminación.

Sustituyendo la ecuación I.10 en I.11 se puede escribir:

$$\frac{k_p}{k_t^{1/2}} = \left(\frac{kT}{h} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (I.12)$$

A lo largo de este primer capítulo se ha descrito la investigación realizada sobre la cinética de polimerización de distintos monómeros, obteniéndose diferentes valores de las constantes cinéticas $k_p/k_t^{1/2}$, dependientes tanto del procedimiento empleado para la medida de la variación de la concentración de monómero con el tiempo, como de los valores de las constantes de descomposición del iniciador. Nuevamente, para evitar la confusión que puede producirse con las distintas series de valores de la relación de constantes, para el cálculo de los parámetros de activación se ha creído conveniente utilizar solamente los determinados por espectroscopía ultravioleta, indicados en las tablas I.4 y I.5. No obstante, conviene señalar que la utilización de los otros valores, los obtenidos por cromatografía, no tiene una influencia significativa sobre los valores de dichos parámetros.

La representación de Arrhenius de $k_p/k_t^{1/2}$ frente a $1/T$ debe dar lugar a una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se obtienen los parámetros de activación de las reacciones de polimerización respectivamente. Las rectas correspondientes a cada monómero se muestran en la figura I.30, de cuyas pendientes y ordenadas en el origen se obtienen los parámetros indicados en la tabla I.9.

Los parámetros de activación del proceso global de polimerización de los tres monómeros metacrílicos estudiados son muy similares, mientras que el monómero acrílico ACGA presenta valores mucho más altos tanto de las entalpías y entropías de activación como del factor de frecuencia, especialmente en este último donde la diferencia es de varios órdenes de magnitud, en comparación con el MA.

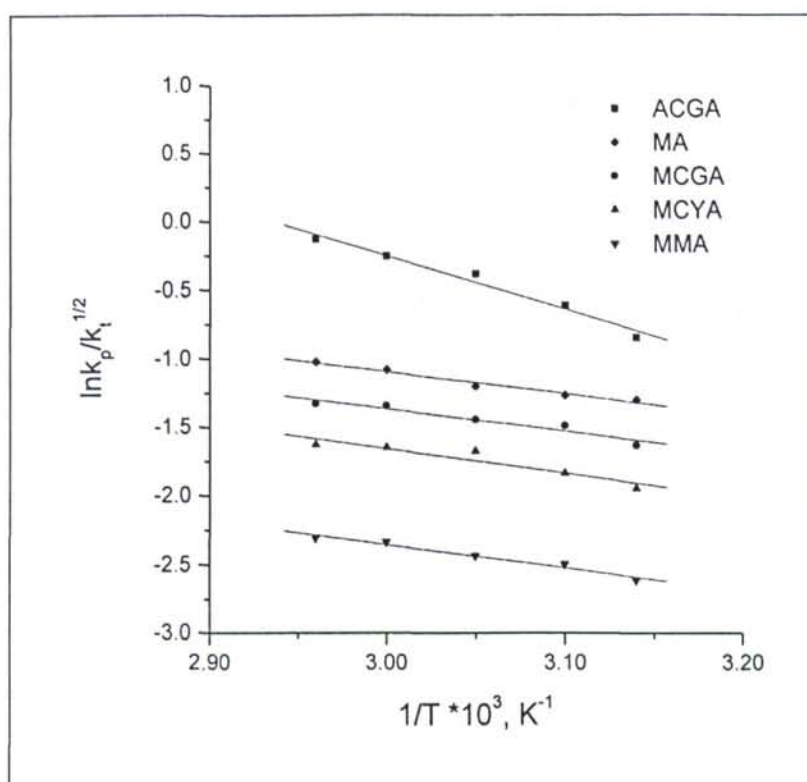


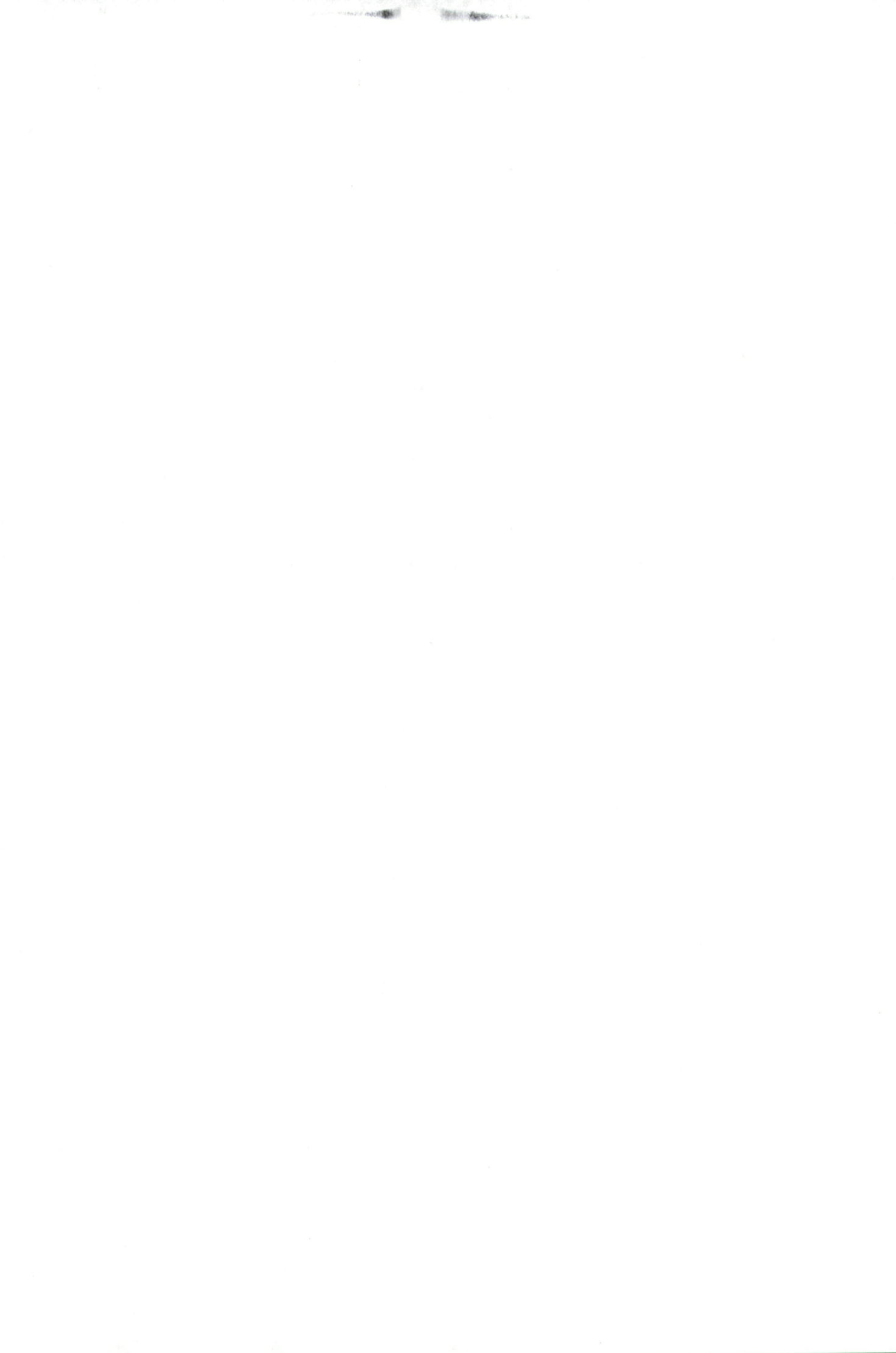
Fig. I.30. Representación de Arrhenius para la polimerización del MCGA, del MMA, del MCYA, del MA y del ACGA en dioxano.

Tabla I.9. Parámetros de activación para la polimerización del MMA, del MCYA, del MCGA, del MA y del ACGA.

| Monómero | ΔA^\ddagger | ΔE^\ddagger | ΔH^\ddagger | ΔS^\ddagger |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| MMA | 14,98 | 3,4 | 2,9 | -24,9 |
| MCYA | 43,01 | 3,6 | 3,2 | -22,8 |
| MCGA | 35,53 | 3,3 | 2,9 | -23,2 |
| MA | 44,66 | 3,3 | 2,8 | -22,9 |
| ACGA | $9,3 \cdot 10^4$ | 7,8 | 7,3 | -7,7 |

Las unidades de A , ΔE , ΔH y ΔS son respectivamente: $(\text{l/mol.s})^{1/2}$, kcal/mol, kcal/mol y cal/mol.K.

**II. ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LAS REACCIONES
DE CLORUROS DE ÁCIDO CON POLIALCOHOLES: SÍNTESIS
DE MONÓMEROS DERIVADOS DE GLICERINA.**



II.1. INTRODUCCIÓN.

La polimerización de monómeros insaturados (acrílicos o metacrílicos) con grupos funcionales hidroxilo o amino, así como las propiedades de los polímeros derivados de tales monómeros ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, debido a sus importantes aplicaciones, como lo demuestra el gran número de patentes y publicaciones científicas sobre el tema, entre las cuales se indican algunas de las más representativas, incluyendo también las realizadas en los últimos años en nuestros laboratorios.¹⁻²⁰ Su síntesis se realiza mediante reacciones orgánicas sencillas que incluyen procesos selectivos de protección²¹ o transformación de grupos funcionales²² (apertura de epóxidos²², reducción de grupos carbonilo, etc.). Lógicamente dentro de estos procesos se incluyen aquellos que permiten obtener este tipo de monómeros mediante reacción directa entre el ácido (o su cloruro) y los correspondientes glicoles o aminoalcoholes.

En estos casos, la naturaleza estadística de las reacciones químicas no permite la obtención de un único monómero mayoritario por lo que es necesario proceder a la separación de los diferentes productos de la mezcla de reacción. A pesar de ello, este método de síntesis es muy adecuado para la obtención de monómeros con varios enlaces

¹ R.P. Kusi and D.T. Turner, *J. Dent. Res.* **1974**, *53*, 948.

² W. Timmer, *Chem. Technol.* **1979**, *9*, 175.

³ H. Okubo, K. Yoshida and I. Kaetsu, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1979**, *30*, 209.

⁴ E.F. Mack, T. Okano and S.W. Kim, "Hydrogels in Medicine and Pharmacy", (Ed: N. A. Peppas), Vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, 1987, Vol. 11.

⁵ H. Ozawa, S. Kunimoto and H. Tanzawa, *Biomaterials*, **1988**, *170*, 170.

⁶ K. S. Kazanskii y S. A. Dubrovski, *Chemistry and Physics of Agricultural Hydrogels. Adv. Polym. Sci.* **1992**, *104*, 97-134.

⁷ A. E. Ivanov, N. V. Bovin, E. Korchagina, V. P. Zubov, *Biomed. Chromatogr.* **1992**, *6(1)*, 39.

⁸ M.V. Sefton and W. T. K. Stevenson, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *107*, 143.

⁹ M. Tamada, H. Omichi, N. Okui, *Thin Solid Films*, **1994**, *251*, 36. *Ibid.* **1995**, *260*, 168.

¹⁰ Z. Wu, Z. Zhang, M. Zhang, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **1996**, *14(2)*, 127.

¹¹ C. Gelgi, E. Simo-Alfonsi, R. Sebastiano, A. Citterio, P. G. Righetti, *Electrophoresis*, **1996**, *17(4)*, 732. *Ibid.* **1996**, *17(4)*, 738.

¹² T. Matsuda, T. Sugawara, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5375.

¹³ N. Saito, T. Sugawara, T. Matsuda, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 313.

¹⁴ M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3265.

¹⁵ J. Guzmán, E. Riande, *Polym. Bull.* **1995**, *34*, 509.

¹⁶ M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* **1995**, *32*, 2565.

¹⁷ J. Guzmán, J. L. de la Peña, F. García, M. T. Iglesias, E. Riande, *J. Chem. Res.(S)*, **1995**, 400.

¹⁸ E. Riande, J. Guzmán, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1728.

¹⁹ M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *Polymer*, **1996**, *37(8)*, 1443.

²⁰ J. Guzmán, E. Riande, M. T. Iglesias, V. Compañ, A. Andriu, *Polymer*, **1997**, *38*, 5227.

²¹ P.J. Kociński, "Protecting Groups", G.Thieme Verlag, N.York, **1994**.

²² *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Wiley, New York 1985.

múltiples utilizables para la preparación de redes poliméricas con importantes propiedades físicas.

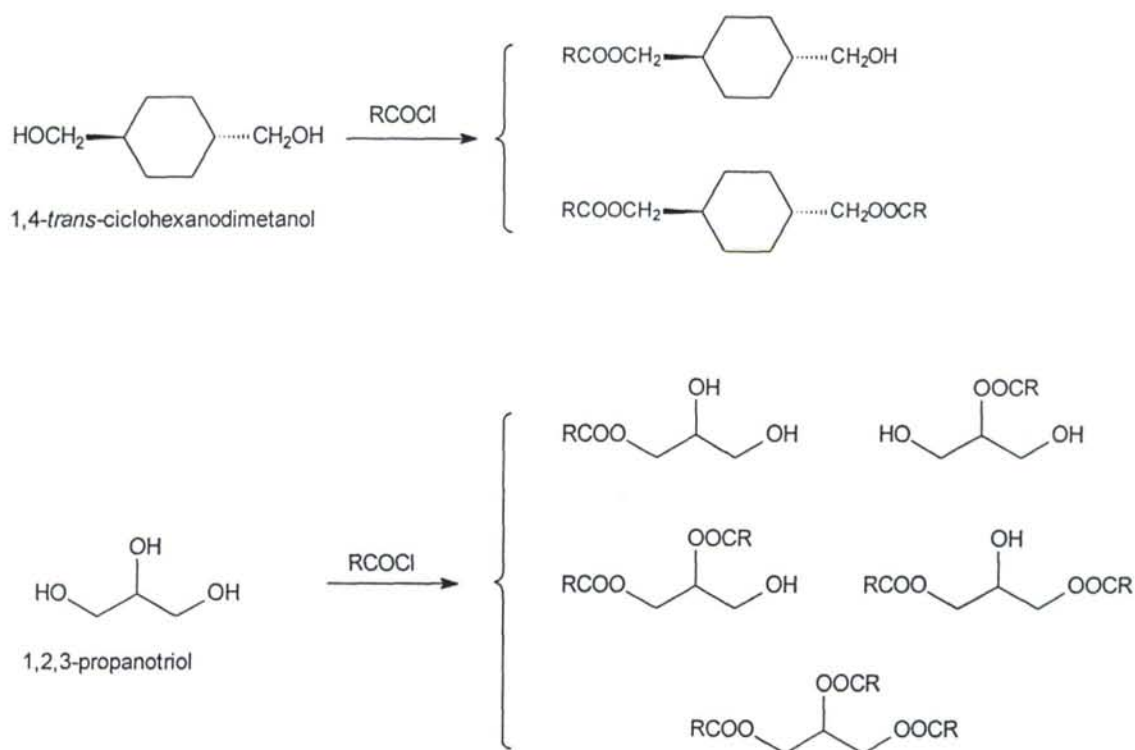
Por otra parte, si lo que se desea es la obtención de un monómero que contenga un único enlace doble carbono-carbono mediante reacción directa, será necesario establecer las condiciones de reacción que den lugar a la formación de ese monómero en un porcentaje elevado en la mezcla y un alto rendimiento en la transformación del glicol o del aminoalcohol. Estas condiciones ventajosas de reacción referidas a la proporción inicial de los componentes de la mezcla de reacción, pueden ser establecidas si se dispone de un estudio cinético previo que permita conocer la composición de la masa de reacción en todo el intervalo de conversión.

Uno de los objetivos de nuestro trabajo, como veremos en el Capítulo III, ha estado dirigido al estudio de la polimerización radical del acrilato (AG) y metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (MAG), así como al análisis de las propiedades de hidrogeles polímeros preparados a partir de los citados monómeros (Capítulo IV). Como paso previo a la síntesis de los citados monómeros, independientemente de que puedan ser obtenidos por otros procedimientos, se consideró muy importante la realización de un estudio teórico-experimental de las cinéticas de reacción entre cloruros de ácido y polialcoholes, y muy especialmente de aquellas en las que interviene la glicerina.

Este estudio permitirá determinar las diferentes constantes de velocidad de reacción mediante la comparación entre los valores calculados teóricamente y los valores experimentales de las fracciones molares de los diferentes productos que pueden resultar en unas determinadas condiciones de reacción. El análisis de los resultados obtenidos y de las características más importantes de estas reacciones suministrará la información precisa para planificar reacciones que rindan una mezcla final con una proporción deseada de los esteres monoméricos. A continuación se va a describir detalladamente desde el punto de vista teórico y experimental la síntesis de diferentes esteres saturados e insaturados a partir de polialcoholes.

II.2. PARTE EXPERIMENTAL.

Con objeto de disponer de una gran variedad de datos experimentales sobre las reacciones de cloruros de ácido y polialcoholes que permitieran obtener conclusiones generales, se han estudiado las reacciones de diferentes cloruros de ácido (cloruros de acrililo, metacrililo, acetilo y benzoilo) y dos polialcoholes: el *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol, que posee dos grupos hidroxilo primarios de igual reactividad, y el 1,2,3-propanotriol (glicerina), con dos grupos hidroxilo primarios, idénticos, y un grupo hidroxilo secundario. En las reacciones de la glicerina con cada uno de los dos cloruros de ácido insaturados se obtendrá lógicamente cada uno de los monómeros ya mencionados (AG y MAG). En el esquema II.1 se indican los distintos compuestos que se obtienen en las reacciones con estos dos glicoles.



Esquema II.1

Reacciones del *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol (TCHDM) con cloruros de ácido.

El *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol (TCHDM) fue purificado a partir de la mezcla de isómeros *cis* y *trans* (Eastman Kodak) por cristalización en acetato de etilo seguida de dos recristalizaciones en éter dietílico. El punto de fusión del producto purificado fue

65°C (lit.²³, 65-67°C). Los cloruros de acetilo, acrililoilo, metacrililoilo, benzoilo, y la trietilamina, productos de Fluka con un grado de pureza superior al 99%, fueron utilizados directamente sin tratamiento previo. El cloroformo y la piridina fueron purificados siguiendo los métodos convencionales.

Las reacciones de este diol y los cloruros de acetilo, acrililoilo y metacrililoilo se llevaron a cabo en cloroformo a 20°C en proporciones variables entre el diol y los diferentes cloruros de ácido. Las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno usando trietilamina (TEA) como absorbente del cloruro de hidrógeno desprendido. En cada caso las cantidades de cada cloruro de ácido se añadían lentamente a las mezclas de reacción, con agitación y transcurridas 24 horas las mezclas eran analizadas por cromatografía de gases usando un cromatógrafo HP 5890 Serie II equipado con detector selectivo de masas HP A5971.

Reacciones de la glicerina con cloruros de ácido.

Debido a la insolubilidad de este compuesto en la mayoría de los disolventes orgánicos, sus reacciones con los diferentes cloruros de ácido se realizaron en piridina a diferentes temperaturas y, de la misma manera que en el caso anterior, en proporciones variables. Ahora la piridina actúa como disolvente y como absorbente del cloruro de hidrógeno desprendido en la reacción. Cabe señalar que, si bien las reacciones químicas en este medio son más rápidas que en trietilamina, sin embargo, como el mecanismo de reacción es similar, los resultados deben ser independientes del medio de reacción.

La composición de la mezcla fue determinada como ya se ha indicado para el caso de las reacciones llevadas a cabo con el TCHDM. Un ejemplo del seguimiento de las reacciones se indica en las figuras II.1 y II.2, en la que se muestran cromatogramas obtenidos a distintos tiempos para las reacciones del TCHDM y la glicerina con el cloruro de metacrililoilo respectivamente.

²³ E. Riande, J. Guzmán, E. Saíz, *Polymer*, **1981**, 21, 465.

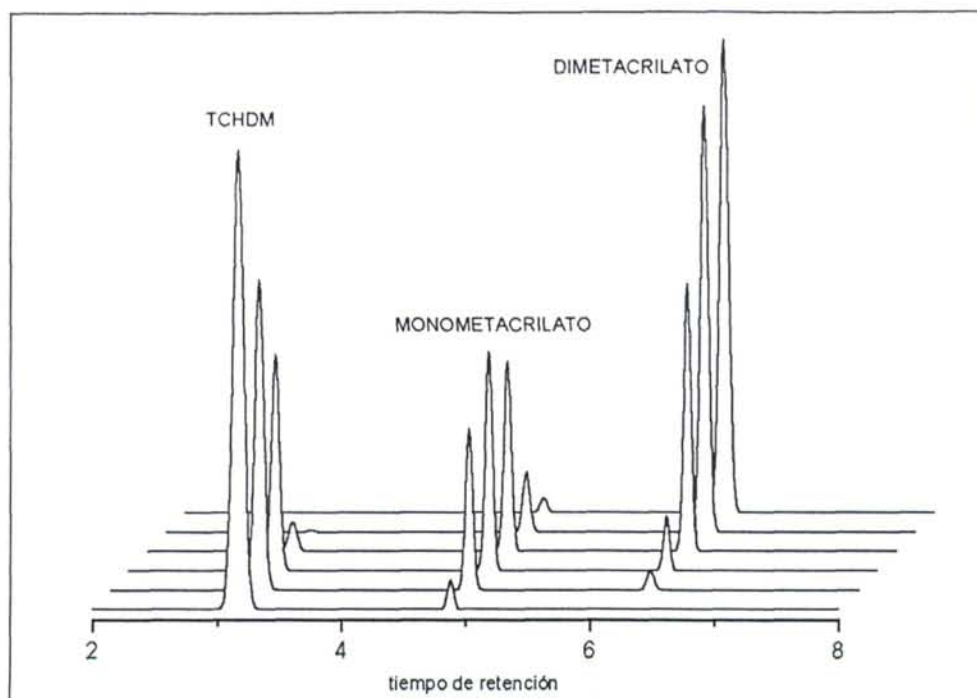


Fig. II.1. Cromatogramas correspondientes a la reacción del TCHDM y el cloruro de metacrililo.

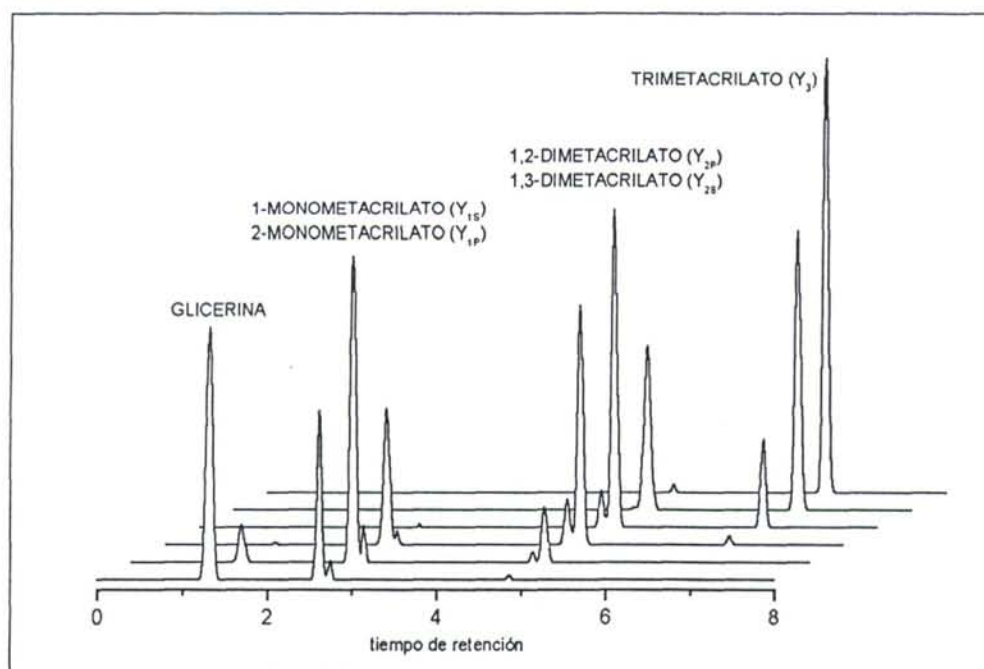


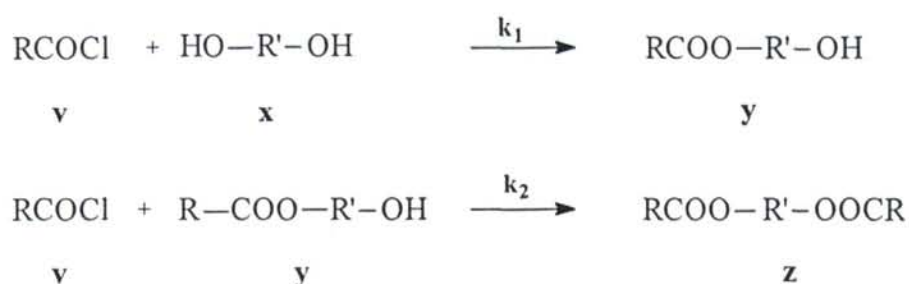
Fig. II.2. Cromatogramas correspondientes a la reacción de la glicerina y el cloruro de metacrililo.

II.3. ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS REACCIONES DE CLORUROS DE ÁCIDO CON POLIALCOHOLES.

II.3.1. Resultados teóricos y experimentales.

El estudio teórico de la reacción entre un cloruro de ácido y un polialcohol se hizo, en primer lugar para el caso sencillo de la reacción de un cloruro de ácido con un diol.

Esta reacción puede representarse como se muestra en el esquema II.2:



Esquema II.2

A partir de este modelo, para este tipo de reacciones pueden plantearse las siguientes ecuaciones en las que x representa la concentración instantánea del diol en el medio de reacción, y la concentración del compuesto monosustituido resultante de la reacción del diol con una molécula de cloruro de ácido cuya concentración es v , y z sería la concentración del producto disustituido resultante de la reacción del diol con dos moléculas de cloruro de ácido:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[y]}{dt} &= 2k_1 [x][v] - k_2 [y][v] \\
 -\frac{d[x]}{dt} &= 2k_1 [x][v] \\
 \frac{d[z]}{dt} &= k_2 [y][v]
 \end{aligned} \tag{II.1}$$

donde k_1 y k_2 son respectivamente los valores de las constantes de velocidad de los grupos reactivos para la formación del compuesto monosustituido (y), y para la formación del compuesto disustituido (z).

Dividiendo la primera ecuación por la segunda se obtiene:

$$-\frac{d[y]}{d[x]} = 1 - \frac{[y]}{[x]} \frac{k_2}{k} \quad (\text{II.2})$$

siendo $2k_1=k$

La integración de esta ecuación diferencial cuando $k \neq k_2$ conduce a:

$$[y] = [x]^{k_2/k} \frac{([x_0]^{1-k_2/k} - [x]^{1-k_2/k})}{1 - k_2/k} \quad (\text{II.3})$$

$$[z] = -[y] + [x_0] - [x]$$

Cuando $k = k_2$ entonces se obtiene:

$$[y] = [x] \ln \frac{[x_0]}{[x]} \quad (\text{II.4})$$

$$[z] = -[x] \ln \frac{[x_0]}{[x]} + [x_0] - [x]$$

En las reacciones entre alcoholes y cloruros de ácido el orden de reacción experimental relativo al alcohol (α) varía entre 1 y 2, dependiendo del disolvente y de la concentración. En las reacciones anteriores se ha considerado $\alpha = 1$; si las reacciones fueran de orden 2 la ecuación que se obtendría sería la siguiente:

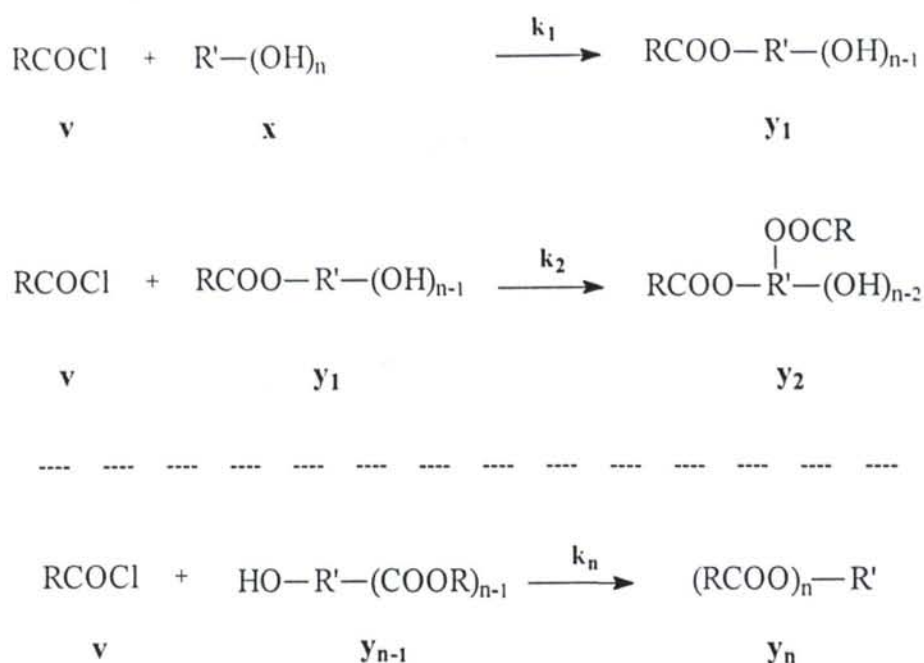
$$\ln \frac{[x_0]}{[x]} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left\{ \tanh^{-1} \left(\frac{1-v}{\sqrt{3}} \right) - \tanh^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \right\} \quad (\text{II.5})$$

donde $v=y_1/x$.

La concentración de compuesto monosustituido puede ser obtenida por transformación de la ecuación anterior:

$$[y_1] = \frac{2[x] \left[1 - \left(\frac{[x_0]}{[x]} \right)^{\sqrt{3}} \right]}{\left(\frac{[x_0]}{[x]} \right)^{\sqrt{3}} (1 - \sqrt{3}) - (1 + \sqrt{3})} \quad (\text{II.6})$$

En el esquema II.3 se muestra lo que ocurriría en el caso de reacciones en las que intervinieran compuestos con n grupos funcionales hidroxilo iguales:



Esquema II.3

donde x , v , e y_i son respectivamente las concentraciones instantáneas del polialcohol, del cloruro de ácido y de los compuestos distintamente sustituidos que pueden resultar.

Para el caso particular en que la reactividad de todos los grupos funcionales sea equivalente, es decir, $k_1=k_2=k_n=k_0$ se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l}
 -\frac{d[x]}{dt} = nk_0 [x][v] \\
 \frac{d[y_1]}{dt} = nk_0 [x][v] - (n-1)k_0 [y_1][v] \\
 \frac{d[y_2]}{dt} = (n-1)k_0 [y_1][v] - (n-2)k_0 [y_2][v] \\
 \text{-----} \\
 \frac{d[y_n]}{dt} = k_0 [y_{n-1}][v]
 \end{array} \right\} \quad (\text{II.7})$$

siendo $[y_i]$ las concentraciones de los compuestos mono, di, trisustituidos, etc.. Haciendo uso de este esquema cinético y mediante resolución de las ecuaciones II.7 se llega a:

$$[y_i] = \frac{n!}{(n-i)!i!} x^{\frac{n-i}{n}} \left([x_0]^{1/n} - [x]^{1/n} \right)^i \quad (\text{II.8})$$

para $i = 1$ hasta $i = n$.

La concentración de cloruro de ácido que habrá reaccionado vendrá dada por la expresión:

$$[v_0] - [v] = \sum_{i=1}^n i [y_i] \quad (\text{II.9})$$

La representación de las fracciones molares teóricas de los dos compuestos (monosustituido y disustituido) calculados a partir de las ecuaciones II.8 y II.9 se muestran en las figuras II.3 y II.4 en función de la conversión del diol y del cloruro de ácido para $n=2$ y $k_1 = k_2 = k/2$.

Asimismo, para ese caso, en la figura II.5 se representa la variación de la fracción molar del compuesto monosustituido para valores de α 1 y 2 en función del grado de conversión del diol y del cloruro de ácido en la proporción estequiométrica de la reacción, es decir, dos moles de cloruro de ácido por uno de diol, calculados a partir de las ecuaciones II.6 y II.8.

La figura II.6 muestra también, para este mismo caso, la influencia de la conversión de uno de los reactivos sobre la conversión del otro.

Las figuras II.7-II.10 corresponden a datos calculados para reacciones en las que intervienen moléculas con varios grupos reactivos ($n=3$ y $n=5$) equivalentes tanto en su estructura como en su reactividad química.

Como cabría esperar desde un punto de vista puramente cualitativo dado que las reacciones químicas son procesos estadísticos, sólo podría obtenerse el compuesto monosustituido como único producto de reacción cuando la conversión de glicol fuese cero o, en otras palabras, cuando la relación molar glicol/cloruro de ácido tuviera un valor infinito y esto es lo observado justamente en las gráficas anteriores. La forma de las curvas indica que solamente a altísimas conversiones de glicol, la fracción molar de compuesto más sustituido es mayor del 90%.

Por el contrario, sólo a muy bajas conversiones del glicol se obtiene una elevada fracción molar del compuesto monosustituido. Por ejemplo, cuando la conversión del glicol es del 99,99%, la fracción molar del compuesto pentasustituido sólo alcanza un valor de 0,45. Ello muestra las dificultades inherentes a la preparación de estos productos con elevados rendimientos y altos grados de pureza incluso en el caso más favorable del compuesto más sustituido.

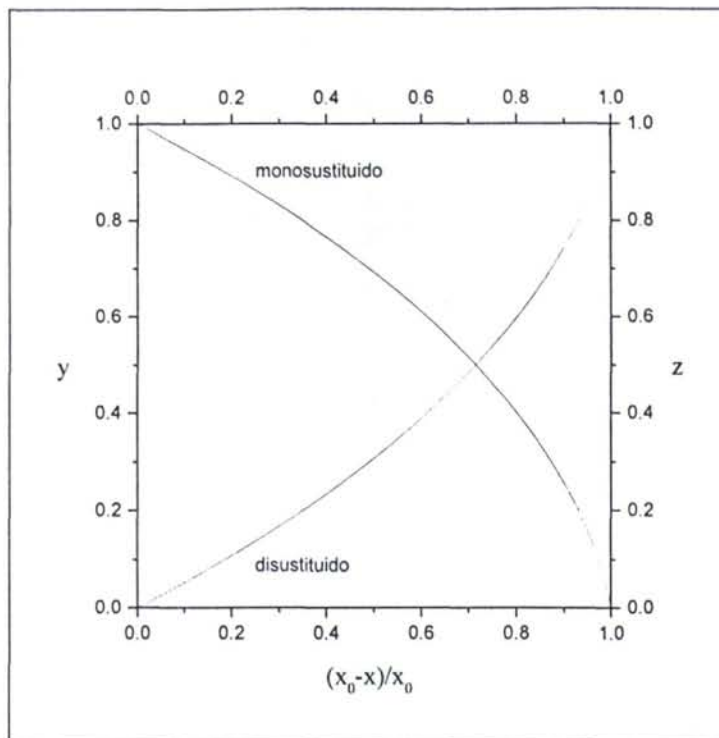


Fig. II.3. Fracciones molares teóricas de los compuestos mono y disustituido en función de la conversión de diol cuando $n=2$ y $k=k_2$.

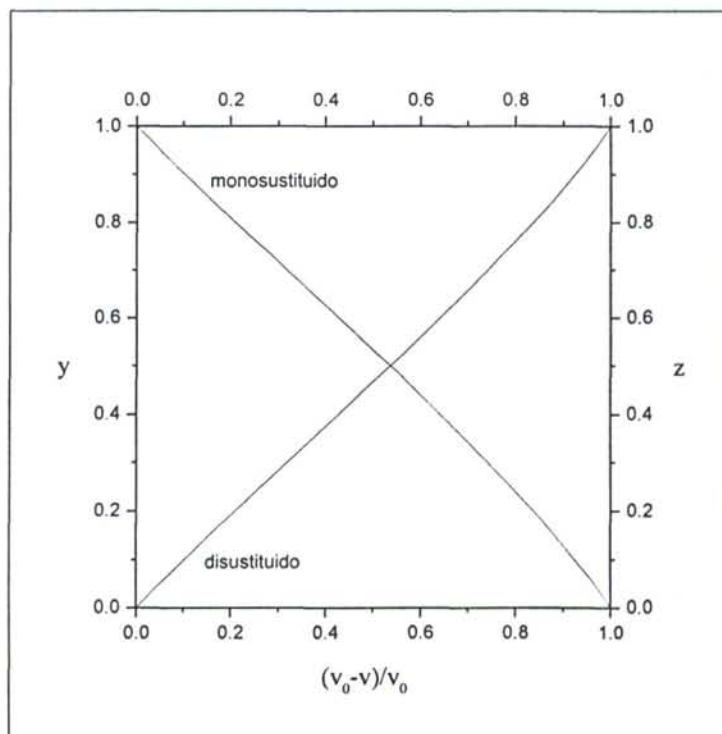


Fig. II.4. Fracciones molares teóricas de los compuestos mono y disustituido en función de la conversión de cloruro de ácido cuando $n = 2$ y $k = k_2$.

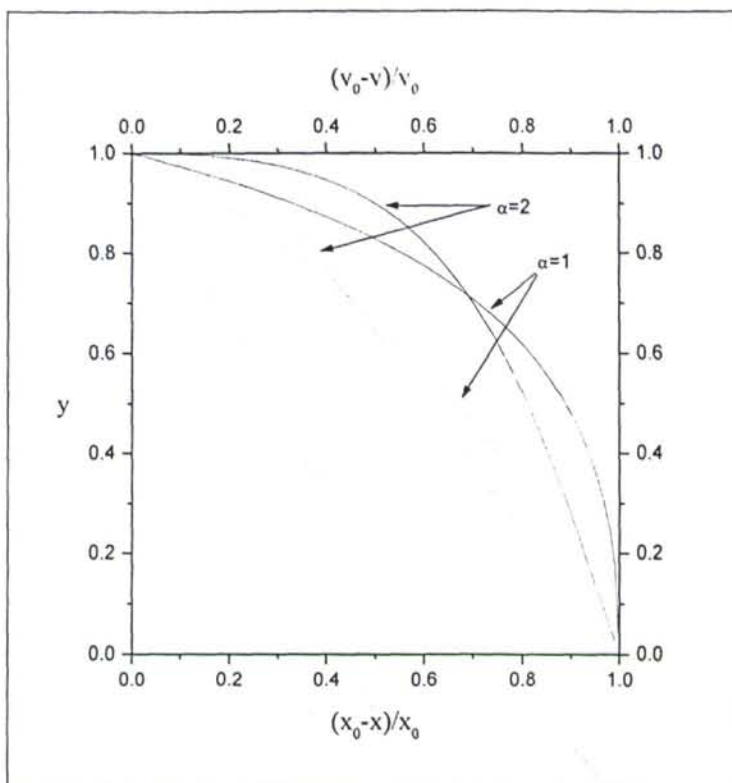


Fig. II.5. Fracciones molares teóricas del compuesto monosustituido frente a la conversión de diol (—) y del cloruro de ácido (---). (Esquema II.2, $k_1/k_2=1$).

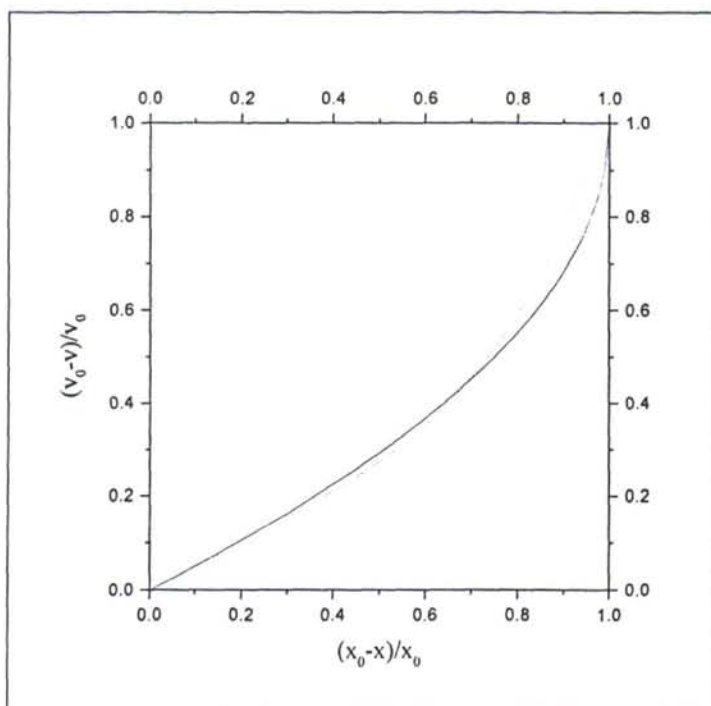


Fig. II.6. Variación de la conversión teórica del glicol con la conversión del cloruro de ácido para $\alpha = 1$ (—) y $\alpha = 2$ (---). (Esquema II.2, $k_1/k_2=1$).

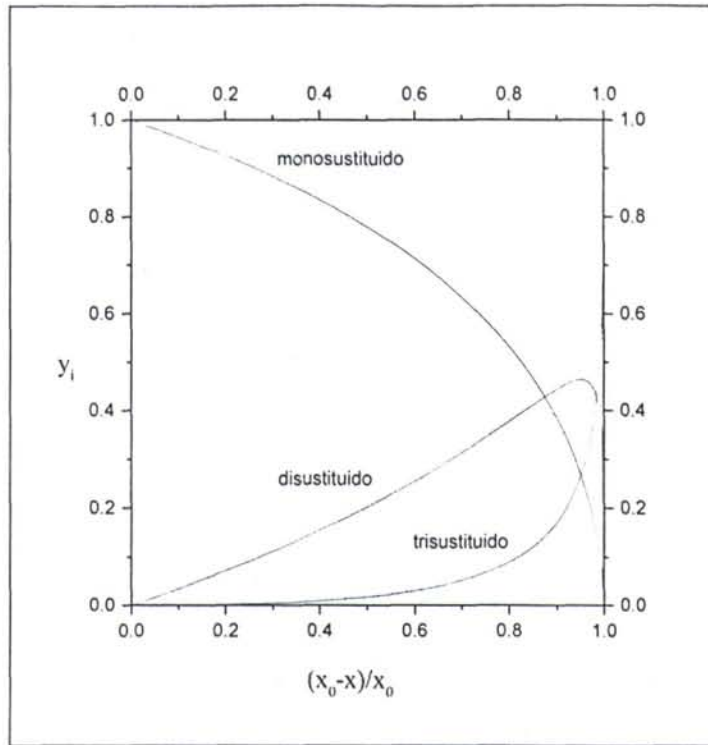


Fig. II.7. Fracciones molares teóricas de los compuestos polisustituídos ($n=3$) en función de la conversión del polialcohol.

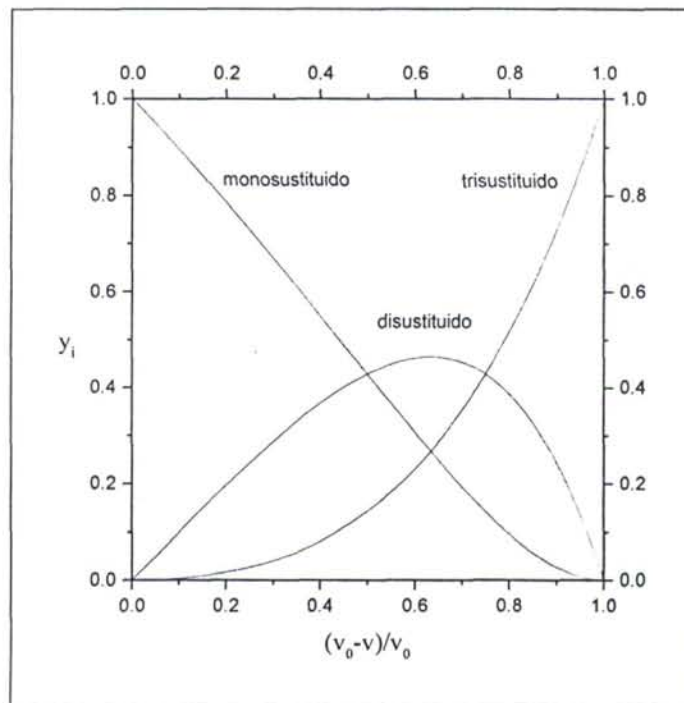


Fig. II.8. Fracciones molares teóricas de los compuestos polisustituídos ($n=3$) en función de la conversión del cloruro de ácido.

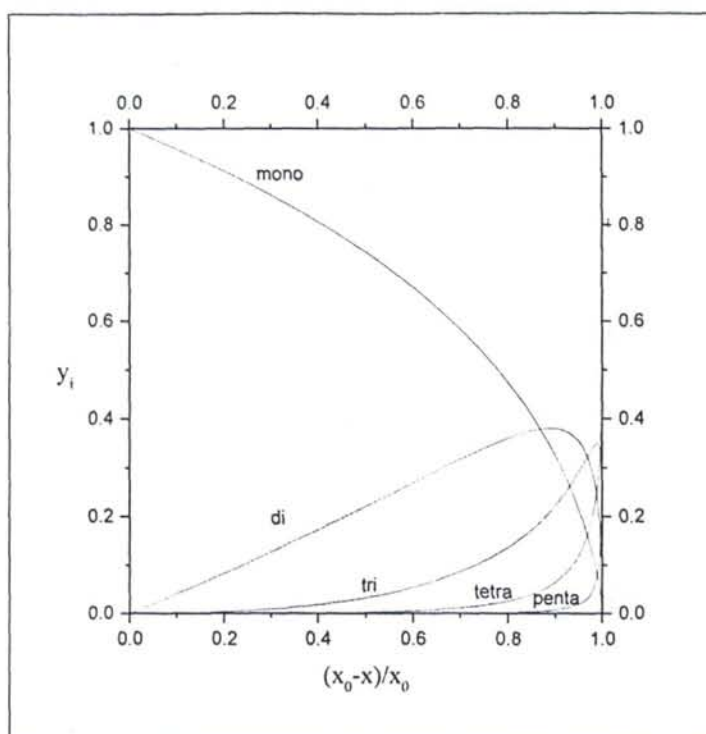


Fig. II.9. Fracciones molares teóricas de los compuestos polisustituídos ($n=5$) en función de la conversión del polialcohol.

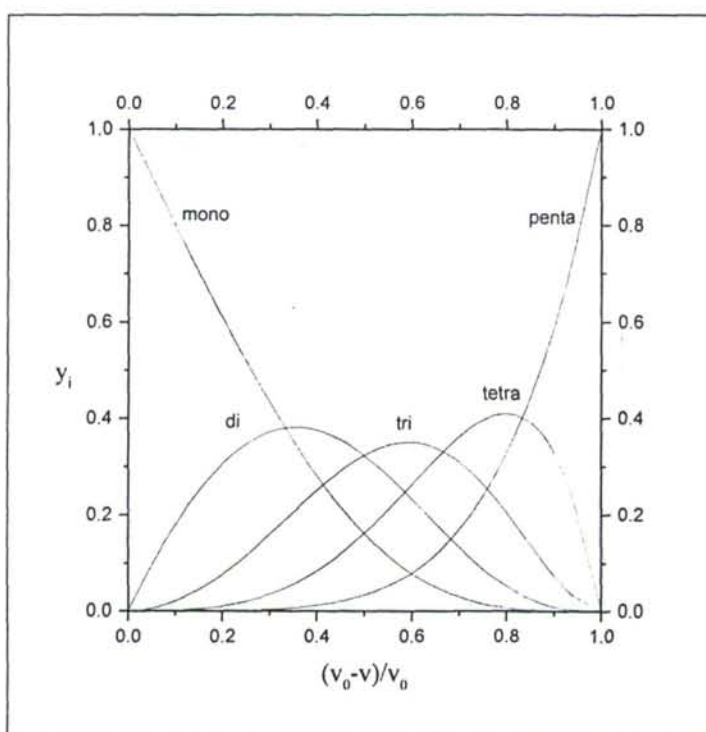
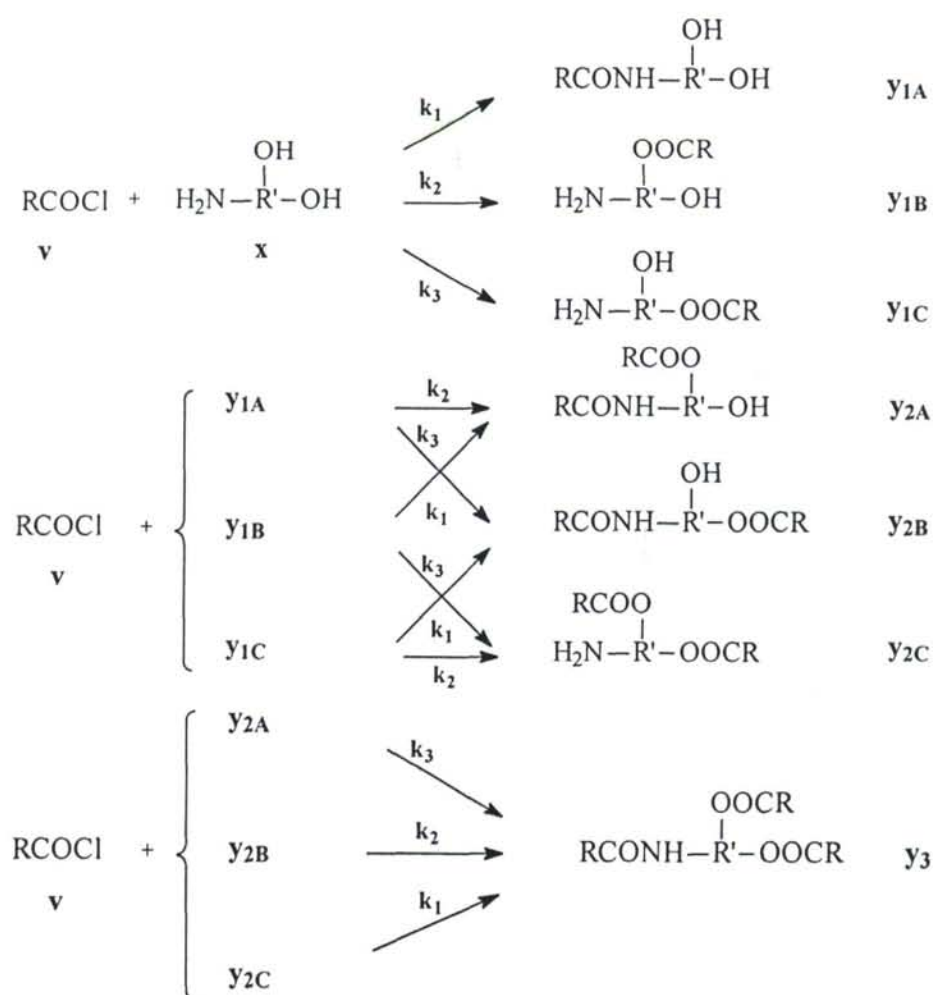


Fig. II.10. Fracciones molares teóricas de los compuestos polisustituídos ($n=5$) en función de la conversión del cloruro de ácido.

Lo indicado hasta el momento está referido a reacciones en las que intervienen solamente una clase de grupos funcionales. Se pueden plantear casos más generales aunque probablemente su resolución será mucho más compleja. No obstante, se ha considerado oportuno el estudio de las reacciones químicas entre un cloruro de ácido y compuestos di o trifuncionales que contuvieran, por ejemplo, grupos funcionales diferentes tales como grupos hidroxilo (primario, secundario o terciario) o grupos amino.

En el esquema II.4 se muestra la reacción entre un cloruro de ácido (v) y un compuesto (x) con dos grupos hidroxilo diferentes y un grupo amino considerando que el proceso esté controlado únicamente por tres constantes de velocidad (k_1 , k_2 y k_3), lo que significa que la reactividad de los grupos funcionales es independiente de la naturaleza del resto de los sustituyentes. Es evidente que en esta reacción se formarán siete productos diferentes: tres monosustituídos (y_{1A} , y_{1B} e y_{1C}), tres disustituídos (y_{2A} , y_{2B} e y_{2C}) y un trisustituído (y_3).



Esquema II.4

A partir de este esquema se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned}
 -\frac{d[X]}{dt} &= (k_1 + k_2 + k_3) [X][V] \\
 \frac{d[y_{1A}]}{dt} &= k_1 [X][V] - k_2 [y_{1A}][V] - k_3 [y_{1A}][V] \\
 \frac{d[y_{1B}]}{dt} &= k_2 [X][V] - k_1 [y_{1B}][V] - k_3 [y_{1B}][V] \\
 \frac{d[y_{1C}]}{dt} &= k_3 [X][V] - k_1 [y_{1C}][V] - k_2 [y_{1C}][V] \\
 \frac{d[y_{2A}]}{dt} &= k_2 [y_{1A}][V] + k_1 [y_{1B}][V] - k_3 [y_{2A}][V] \\
 \frac{d[y_{2B}]}{dt} &= k_3 [y_{1A}][V] + k_1 [y_{1C}][V] - k_2 [y_{2B}][V] \\
 \frac{d[y_{2C}]}{dt} &= k_2 [y_{1C}][V] + k_3 [y_{1B}][V] - k_1 [y_{2C}][V] \\
 \frac{d[y_3]}{dt} &= k_3 [y_{2A}][V] + k_2 [y_{2B}][V] + k_1 [y_{2C}][V]
 \end{aligned} \right\} \quad (II.10)$$

Mediante la resolución de estas ecuaciones diferenciales se obtienen las concentraciones de los compuestos mono, di y trisustituido:

$$\left. \begin{aligned}
 [y_{1A}] &= [X]^{(k_2+k_3)/k} \left([X_0]^{k_1/k} - [X]^{k_1/k} \right) \\
 [y_{1B}] &= [X]^{(k_1+k_3)/k} \left([X_0]^{k_2/k} - [X]^{k_2/k} \right) \\
 [y_{1C}] &= [X]^{(k_1+k_2)/k} \left([X_0]^{k_3/k} - [X]^{k_3/k} \right) \\
 [y_{2A}] &= [X]^{k_3/k} \left([X]^{(k_1+k_2)/k} - [X_0]^{k_1/k} [X]^{k_2/k} - [X_0]^{k_2/k} [X]^{k_1/k} + [X_0]^{(k_1+k_2)/k} \right) \\
 [y_{2B}] &= [X]^{k_2/k} \left([X]^{(k_1+k_3)/k} - [X_0]^{k_1/k} [X]^{k_3/k} - [X_0]^{k_3/k} [X]^{k_1/k} + [X_0]^{(k_1+k_3)/k} \right) \\
 [y_{2C}] &= [X]^{k_1/k} \left([X]^{(k_2+k_3)/k} - [X_0]^{k_2/k} [X]^{k_3/k} - [X_0]^{k_3/k} [X]^{k_2/k} + [X_0]^{(k_2+k_3)/k} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (II.11)$$

$$[y_3] = ([X_0] - [X]) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=A}^C [y_{ij}] \quad (II.12)$$

siendo $k = k_1 + k_2 + k_3$.

La concentración instantánea de cloruro vendrá dada por:

En el proceso controlado por dos constantes de velocidad, k^I y k^{II} , la solución de las ecuaciones II.10-II.12 proporciona la concentración de los compuestos mono, di y trisustituídos, para $k_1 = k_3 = k^I$ y $k_2 = k^{II}$.

$$\left. \begin{aligned} [y_{1S}] &= 2 [x]^{(k^I+k^{II})/k} \left([x_0]^{k^I/k} - [x]^{k^I/k} \right) \\ [y_{1P}] &= [x]^{2k^I/k} \left([x_0]^{k^{II}/k} - [x]^{k^{II}/k} \right) \\ [y_{2P}] &= 2 [x]^{k^I/k} \left([x]^{(k^I+k^{II})/k} - [x_0]^{k^I/k} [x]^{k^{II}/k} - [x_0]^{k^{II}/k} [x]^{k^I/k} + [x_0]^{(k^I+k^{II})/k} \right) \\ [y_{2S}] &= [x]^{k^{II}/k} \left([x_0]^{k^I/k} - [x]^{k^I/k} \right)^2 \\ [y_3] &= ([x_0] - [x]) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=A}^C [y_{ij}] \end{aligned} \right\} \quad (II.14)$$

donde $k = 2k^I + k^{II}$.

En el caso más general, en el cual se considerará que la reacción entre la glicerina y un cloruro de ácido estuviera controlada por siete constantes de velocidad, se pueden plantear, a partir del esquema II.5, las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d[x]}{dt} &= (2k^I + k^{II})[x][v] \\ \frac{d[y_{1S}]}{dt} &= 2k^I[x][v] - k^{III}[y_{1S}][v] - k^{IV}[y_{1S}][v] \\ \frac{d[y_{1P}]}{dt} &= k^{II}[x][v] - 2k^V[y_{1P}][v] \\ \frac{d[y_{2S}]}{dt} &= k^{III}[y_{1S}][v] - k^{VI}[y_{2S}][v] \\ \frac{d[y_{2P}]}{dt} &= 2k^V[y_{1P}][v] - k^{VII}[y_{2P}][v] + k^{IV}[y_{1S}][v] \\ \frac{d[y_3]}{dt} &= k^{VI}[y_{2S}][v] + k^{VII}[y_{2P}][v] \end{aligned} \right\} \quad (II.16)$$

La solución de estas ecuaciones diferenciales permitirá obtener las concentraciones de los distintos compuestos:

$$\left. \begin{aligned} [y_{1s}] &= \frac{K_1}{1-K_2} \left([x_0]^{1-K_2} [x]^{1-K_2} \right) [x]^{K_2} \\ [y_{1p}] &= \frac{1-K_1}{1-K_5} \left([x_0]^{1-K_5} [x]^{1-K_5} \right) [x]^{K_5} \\ [y_{2s}] &= \frac{1}{2} \frac{K_1 K_3}{1-K_2} \left(\frac{[x_0]^{1-K_6} [x]^{K_6}}{K_2-K_6} - \frac{[x_0]^{1-K_2} [x]^{K_2}}{K_2-K_6} - \frac{[x_0]^{1-K_6} [x]^{K_6}}{1-K_6} + \frac{[x]}{1-K_6} \right) \\ [y_{2p}] &= \frac{K_1 K_4}{1-K_2} \left(\frac{[x_0]^{1-K_7} [x]^{K_7}}{K_2-K_7} - \frac{[x_0]^{1-K_2} [x]^{K_2}}{K_2-K_7} - \frac{[x_0]^{1-K_7} [x]^{K_7}}{1-K_7} + \frac{[x]}{1-K_7} \right) + \\ &\quad + \frac{K_5(1-K_1)}{1-K_5} \left(\frac{[x_0]^{1-K_7} [x]^{K_7}}{K_5-K_7} - \frac{[x_0]^{1-K_5} [x]^{K_5}}{K_5-K_7} - \frac{[x_0]^{1-K_7} [x]^{K_7}}{1-K_7} + \frac{[x]}{1-K_7} \right) \end{aligned} \right\} \quad (II.17)$$

con

$$K = 2k^I + k^{II} \quad ; \quad K_1 = \frac{2k^I}{K} \quad ; \quad K_2 = \frac{k^{III} + k^{IV}}{K} \quad ; \quad K_3 = \frac{2k^{III}}{K}$$

$$K_4 = K_2 - \frac{1}{2} K_3 \quad ; \quad K_5 = \frac{2k^V}{K} \quad ; \quad K_6 = \frac{k^{VI}}{K} \quad ; \quad K_7 = \frac{k^{VII}}{K}$$

de nuevo $[y_3]$ viene dado por la ecuación II.12.

En las figuras II.11 y II.12 se han representado los valores teóricos calculados de las fracciones molares de compuesto monosustituido para el caso de un diol con dos grupos funcionales químicamente idénticos pero en el que k_1 es distinto de k_2 . En estas figuras se muestran también los resultados experimentales obtenidos para la síntesis del monoacetato y monometacrilato de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol en trietilamina y del monoacrilato en trietilamina y piridina.

Se puede observar que los datos se ajustan a los teóricos obtenidos para $k_1=k_2$, es decir, que la reactividad de los grupos hidroxilo en el diol y en el monoéster son

equivalentes en estas reacciones, para todos los casos salvo para el monoacrilato de *trans*-1,4-ciclohexanodimetanol preparado en trietilamina para el cual los valores experimentales se ajustan a un valor de $k_1=0,5 k_2$, lo cual supondría que la reactividad de los dos grupos hidroxilo en el diol es la mitad de la del hidroxilo en el monoéster, algo bastante sorprendente. Sin embargo, cuando esta misma reacción se realizó en piridina, la reactividad de ambos hidroxilo fue también equivalente, ajustándose perfectamente los datos experimentales con los teóricos determinados con $k_1=k_2$.

En las figuras II.13-II.15 se representan las fracciones molares de los cinco compuestos obtenidos experimentalmente a partir de las correspondientes reacciones entre el cloruro de acetilo, el cloruro de benzoilo y el cloruro de metacrililo con la glicerina, en función de la conversión de cloruro de ácido a diferentes temperaturas. Los resultados experimentales se ajustan bien a los teóricos, calculados considerando el proceso controlado por siete constantes de velocidad (líneas continuas).

Los valores óptimos de las siete constantes obtenidos por simulación con ordenador, se indican en la tabla II.1, habiéndose elegido para los cálculos un valor arbitrario para k^{II} igual a 1. Si se considera que la reacción está controlada únicamente por dos constantes de velocidad (véase figura II.16, líneas de puntos) no se obtiene una concordancia satisfactoria entre los resultados calculados y los experimentales.

Tabla II.1. Valores de las constantes calculadas para las reacciones entre la glicerina y los cloruros de benzoilo, metacrililo y acetilo.

| Cloruro de ácido | k^I | k^{II} | k^{III} | k^{IV} | k^V | k^{VI} | k^{VII} |
|------------------|-------|----------|-----------|----------|-------|----------|-----------|
| Benzoilo | 5,75 | 1 | 1,18 | 0,56 | 0,31 | 0,013 | 0,025 |
| Metacrililo | 4,76 | 1 | 1,20 | 0,15 | 0,52 | 0,011 | 0,105 |
| Acetilo | 5,38 | 1 | 4,12 | 0,18 | 2,35 | 0,176 | 2,35 |

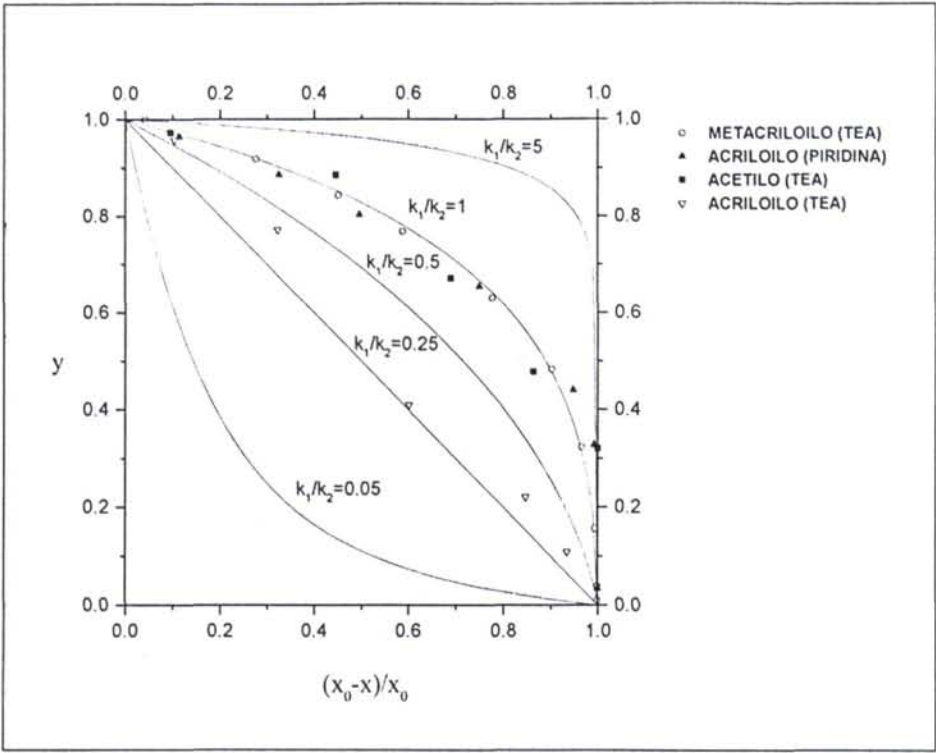


Fig. II.11. Fracciones molares experimentales del compuesto monosustituído obtenido en las reacciones del TCHDM con los cloruros de acetilo, metacrilóilo y acrilóilo a 20°C en función de la conversión de diol. Las líneas continuas corresponden a las fracciones molares teóricas para diferentes valores de k_1/k_2 .

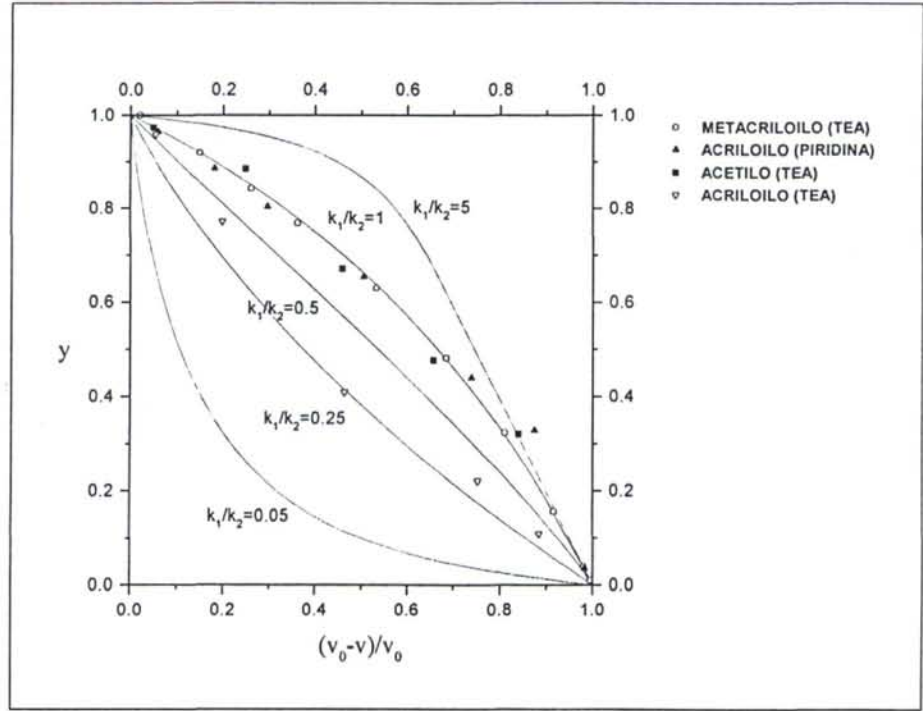


Fig. II.12. Fracciones molares experimentales del compuesto monosustituído obtenido en las reacciones del TCHDM con los cloruros de acetilo, metacrilóilo y acrilóilo a 20°C en función de la conversión de cloruro de ácido. Las líneas continuas corresponden a las fracciones molares teóricas para diferentes valores de k_1/k_2 .

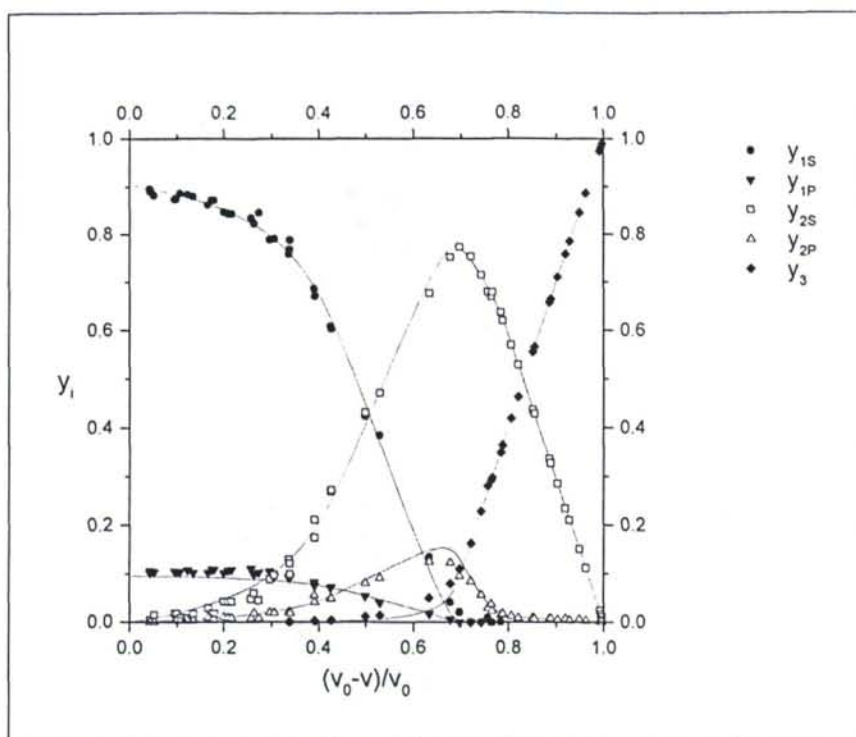


Fig. II.13. Fracciones molares experimentales y teóricas (líneas continuas) de los cinco compuestos (y_{1S} , y_{1P} , y_{2S} , y_{2P} e y_3) obtenidos en la reacción del cloruro de metacrililo-glicerina a diferentes temperaturas en función de la conversión de cloruro de ácido.

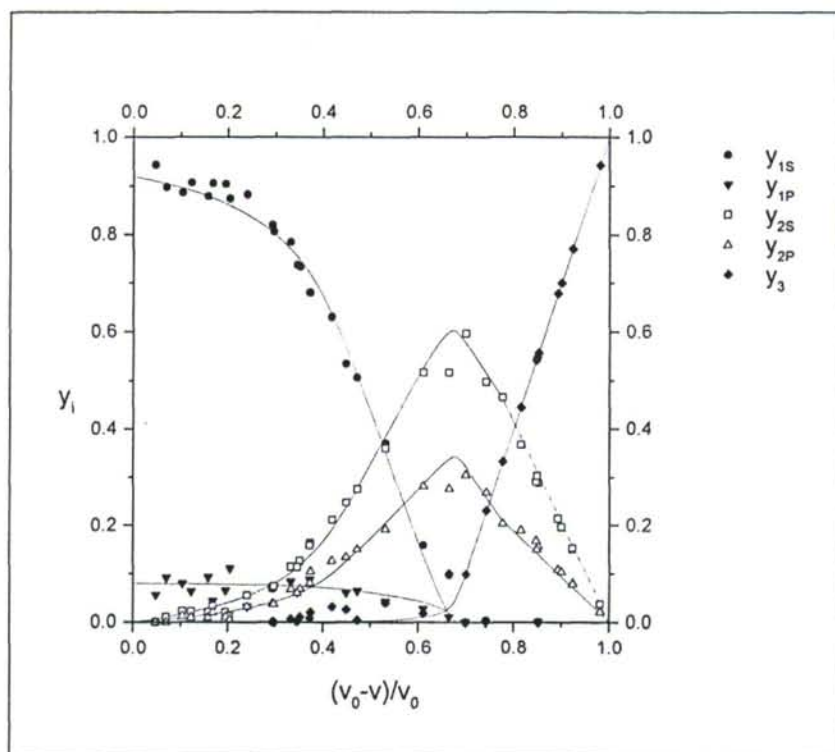


Fig. II.14. Fracciones molares experimentales y teóricas (líneas continuas) de los cinco compuestos (y_{1S} , y_{1P} , y_{2S} , y_{2P} e y_3) obtenidos en la reacción del cloruro de benzoilo-glicerina a diferentes temperaturas en función de la conversión de cloruro de ácido.

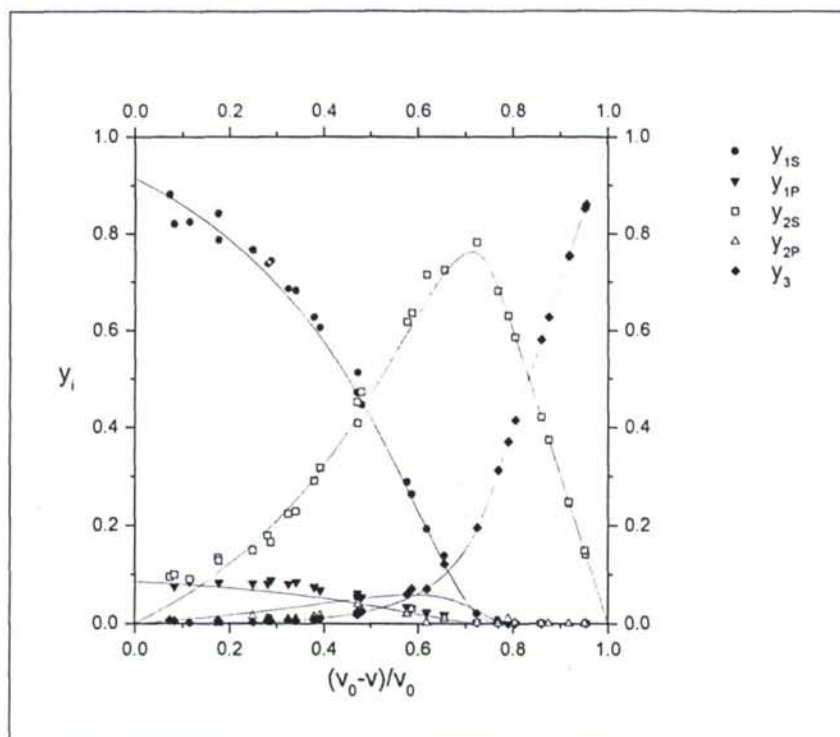


Fig. II.15. Fracciones molares experimentales y teóricas (líneas continuas) de los cinco compuestos (y_{1S} , y_{1P} , y_{2S} , y_{2P} e y_3) obtenidos en la reacción del cloruro de acetilo-glicerina a diferentes temperaturas en función de la conversión de cloruro.

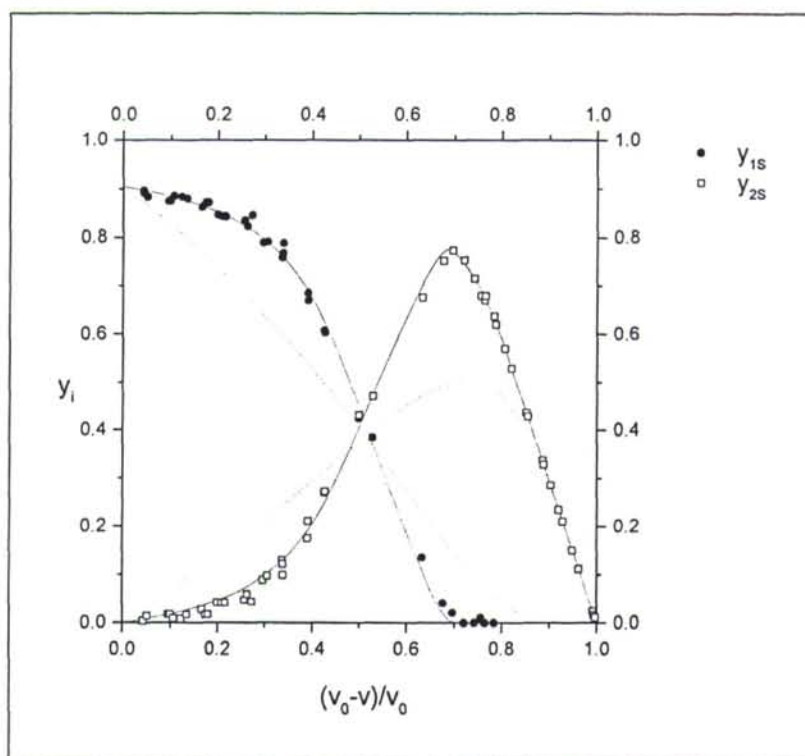


Fig. II.16. Fracciones molares experimentales y teóricas (líneas continuas y discontinuas) de los compuestos y_{1S} y y_{2S} obtenidos en la reacción de cloruro de metacrililo-glicerina a diferentes temperaturas en función de la conversión de cloruro de ácido.

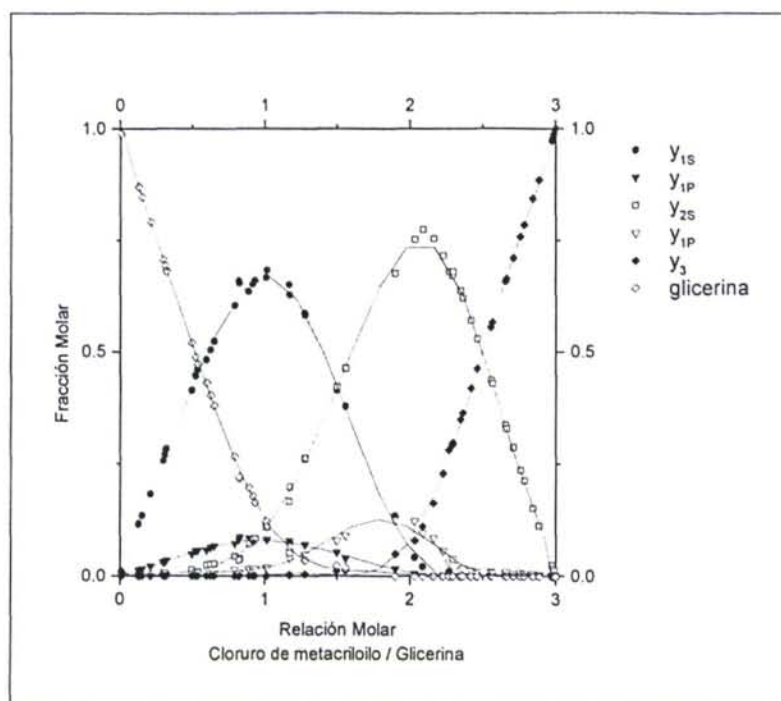


Fig. II.17. Fracciones molares de los compuestos que permanecen en el medio de reacción en función de la relación molar inicial entre el cloruro de metacrililo y la glicerina.

II.3.2. Discusión.

Los resultados indicados en la tabla II.1 referidos a la glicerina, así como los correspondientes a las reacciones del TCHDM merecen ser analizados detenidamente pues muestran claramente la influencia de los efectos estéreos sobre las constantes cinéticas. En el caso del TCHDM, la separación entre los grupos reactivos por el anillo de ciclohexano explicaría que la reactividad del grupo hidroxilo no esté modificada por la presencia del otro sustituyente; en cambio, en el caso de la glicerina, los efectos se manifiestan de forma tanto más importante cuanto menor es la distancia entre los sustituyentes y los grupos hidroxilo que aún queden por reaccionar.

Estos efectos ya eran conocidos en reacciones tales como las de diácidos o diisocianatos con dialcoholes; por ejemplo, se ha determinado que en las reacciones de ácidos orgánicos de fórmula general $H(CH_2)_x-COOH$ con etanol, la constante de velocidad tiende rápidamente hacia un valor límite constante²⁴ cuando $x=3$, lo cual prueba evidentemente que la reactividad del grupo OH en el TCHDM cuando ya se ha esterificado el primero no debe verse influenciada. Por otro lado, la reactividad del

²⁴ G. Odian, "Principles of Polymerization" Wiley-Interscience, New York 1981.

grupo hidroxilo en el etilenglicol es mucho mayor que la del grupo hidroxilo del compuesto semiesterificado debido a que la nucleofilia de un grupo hidroxilo está fuertemente aumentada por la presencia de otro grupo hidroxilo adyacente en lugar de un ester.²⁴⁻²⁶

Nuestros resultados relativos a las reacciones de la glicerina con todos los cloruros de ácido estudiados confirman que la reactividad inicial de los grupos hidroxilo primarios es aproximadamente cinco veces mayor ($k^I/k^{II} \approx 5$) que la de los secundarios, como era de esperar.

Cuando el grupo hidroxilo secundario es esterificado, con formación del compuesto y_{1p} , la reactividad de sus dos grupos hidroxilo primarios restantes disminuye notablemente con relaciones k^I/k^V de 18, 9 y 2,3 con los cloruros de benzoilo, metacrililo y acetilo, respectivamente, como consecuencia no sólo del mayor impedimento estérico que ocasiona la presencia del grupo ester en lugar del hidroxilo, sino también de la disminución de la nucleofilia.

La reactividad del grupo hidroxilo primario en el compuesto y_{1s} también disminuye, aunque de forma menos acusada, con valores de la relación k^I/k^{III} de 4,9, 3,9 y 1,3 para los tres cloruros estudiados y en el orden anteriormente indicado. En la última reacción en la que intervienen grupos OH primarios, reacción del compuesto y_{2p} con el cloruro de ácido correspondiente, se observa que la reactividad de éstos se reduce uno y dos ordenes de magnitud para los cloruros de metacrililo y benzoilo respectivamente, con valores de k^I/k^{VII} de 45 y 230, mientras que con el cloruro de acetilo la constante de velocidad k^{VII} es prácticamente igual a k^V .

Como también puede verse, los valores de las constantes de velocidad de reacción de los grupos hidroxilo secundarios experimentan cambios apreciables, aunque menos importantes que los calculados teóricamente para los OH primarios.

Es apropiado señalar que aunque resulta difícil la determinación experimental de los valores de las diferentes constantes en esta clase de reacciones, sí es posible comprobar la validez real de las ecuaciones cinéticas mediante la síntesis de los distintos productos intermedios y_{1s} , y_{1p} , y_{2p} e y_{2s} y la posterior determinación de las constantes de velocidad correspondientes al realizar las reacciones con los distintos cloruros de ácido.

²⁵ F. H. Brock, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1802.

²⁶ F. H. Brock, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1638.

Por otra parte, las reacciones fueron llevadas a cabo a diferentes temperaturas entre 0 y 25°C, no observándose prácticamente efecto alguno sobre los valores de las relaciones de constantes, lo que parece indicar que los coeficientes de temperatura de las distintas reacciones son muy parecidos, al menos en el intervalo estudiado.

Hasta ahora, en las gráficas experimentales y teóricas sobre las reacciones de la glicerina con diferentes cloruros de ácido se han representado las fracciones molares de los diferentes compuestos que se obtenían en función de la conversión del polialcohol o del cloruro de ácido. A efectos prácticos, quizás sea más apropiado una representación en la que se incluya también la fracción molar de glicerina presente en el medio de reacción para unas determinadas condiciones. En este sentido, en la figura II.17 se muestran las distintas fracciones molares de los compuestos que permanecen en el medio de reacción en función de la relación molar inicial entre el cloruro de ácido y el glicol cuando todo el cloruro de ácido haya reaccionado. En esta figura aparecen dos máximos importantes correspondientes a los dos únicos compuestos y_{1s} e y_{2s} que, con excepción del y_3 , pueden ser obtenidos con rendimientos superiores al 50% para las distintas condiciones de reacción.

En el caso del metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, las condiciones de síntesis más apropiadas que permiten su preparación con un adecuado rendimiento corresponden a una relación cloruro de ácido/glicerina aproximadamente igual a la unidad. Es obvio, como se ha visto en los resultados anteriores, que una relación molar inferior permitiría preparar dicho monómero en mucha mayor proporción sobre los otros cuatro, pero con un bajo rendimiento del mismo, dada la baja cantidad de glicerina que habrá reaccionado. De igual modo, si se desea obtener un rendimiento óptimo del monómero y_{2s} con un rendimiento del mismo superior al 60%, las condiciones vienen definidas por el máximo correspondiente de la figura II.17. El primer caso es normalmente el más interesante y conduciría a una mezcla de monómeros y glicerina en la cual la fracción molar de los dos monómeros monosustituídos superaría el 76 %, los dos disustituídos entrarían en una proporción del 13 %, el trisustituído sería prácticamente inexistente y la glicerina sólo constituiría el 11 % de la mezcla de reacción.

Actualmente se están estudiando las posibilidades que ofrece la polimerización radical de estas mezclas en la preparación de hidrogeles con una moderada absorción de agua. Además, la extracción con agua de las mezclas también facilita la obtención de los monómeros menos sustituídos (más hidrofílicos), con lo que su purificación es relativamente sencilla.

III. POLIMERIZACIÓN RADICAL DE MONÓMEROS
HIDROFÍLICOS DERIVADOS DE GLICERINA: ACRILATO
Y METACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO.

III.1. INTRODUCCIÓN.

En el Capítulo anterior se ha estudiado teórica y experimentalmente la síntesis de monómeros con grupos hidroxilo a partir de las reacciones entre diferentes cloruros de ácido y dos polialcoholes: el 1,4-trans-ciclohexanodimetanol y la glicerina. Los estudios realizados han puesto de manifiesto las posibilidades que presenta la síntesis directa para la preparación de mezclas de monómeros con uno o varios enlaces dobles en su estructura. En el caso particular de las reacciones de los cloruros de los ácidos acrílico y metacrílico con la glicerina se obtienen cinco monómeros: dos de ellos con un enlace doble y dos grupos hidroxilo, otros dos con dos dobles enlaces y un grupo hidroxilo, y un tercero con tres dobles enlaces.

Al mismo tiempo, la composición molar de esta mezcla viene determinada por las condiciones iniciales de reacción y muy particularmente por la relación molar entre el cloruro de ácido y la glicerina, ya que la temperatura de reacción no influye de forma especial.¹ Por ello, las posibilidades que esta reacción ofrece para la síntesis de mezclas de monómeros capaces de dar lugar a hidrogeles con alta capacidad de retención de agua son múltiples, ya que, dependiendo de la relación inicial entre el glicol y el cloruro de ácido, se obtienen mezclas de monómeros de muy diferente composición. Además los monómeros así obtenidos, si exceptuamos el trisustituido son todos ellos muy hidrofílicos, por lo que aunque las mezclas experimenten un alto grado de entrecruzamiento al ser polimerizadas por vía radical como consecuencia de la elevada proporción de los monómeros con dos dobles enlaces, las redes obtenidas poseerán todavía una gran hidrofiliidad, debido a la presencia de los grupos hidroxilo.

Por otra parte, los diferentes monómeros de las mezclas de reacción pueden ser aislados por procedimientos convencionales de separación: extracción líquido-líquido y cromatografía en columna especialmente. En particular, los monómeros menos sustituidos (con dos grupos hidroxilos) se separan adecuadamente de la reacción mediante extracción con agua destilada, dada su gran solubilidad en este medio en comparación a los compuestos con mayor número de grupos ester. Igualmente el monómero trisustituido se aísla fácilmente mediante extracción con disolventes orgánicos tales como benceno o tolueno. Estos resultados han puesto de manifiesto que la reacción directa entre polialcoholes y cloruros de ácido da lugar a mezclas de monómeros con características específicas, que pueden ser utilizadas directamente en la

¹ J. Guzmán, J. L. De la Peña, F. García, T. Iglesias, E. Riande, *J. Chem. Res.(S)*, 1995, 400.

preparación de redes de naturaleza hidrofílica y cuyas aplicaciones han sido anteriormente señaladas.

En nuestros laboratorios se está estudiando la síntesis y polimerización de monómeros insaturados, en particular acrílicos y metacrílicos, que contienen grupos hidrofílicos procedentes de la esterificación de polialcoholes o polialcoholes modificados con los correspondientes cloruros de ácido.²⁻⁵ Continuando con este objetivo, el trabajo de investigación realizado y que describiremos a continuación se ha dirigido al estudio de la síntesis y de la cinética de polimerización de los monómeros derivados de la glicerina ya indicados: el acrilato de 2,3-dihidroxipropilo (AG) y el metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (MAG). Además se analizan las principales características de los polímeros derivados de estos monómeros, solubilidad, propiedades térmicas y estereorregularidad, y las correspondientes a los polímeros derivados del MCGA y del ACGA como ya se indicó en la introducción del primer capítulo de esta Memoria.

Dentro de las investigaciones realizadas se ha prestado una particular atención a la determinación de las constantes cinéticas del proceso de polimerización mediante las técnicas más apropiadas: espectroscopía UV-VIS para el estudio de las cinéticas de forma global, y la resonancia paramagnética electrónica (EPR)⁶⁻¹² que permite la obtención de las concentraciones instantáneas de radicales libres en tiempo real. Al mismo tiempo se ha realizado un estudio comparativo de la influencia de la estructura química sobre la reactividad de monómeros por vía radical y, finalmente, se han propuesto ecuaciones cinéticas basadas en la influencia de los coeficientes de difusión de los radicales y de la viscosidad del medio de reacción para la interpretación de la polimerización radical tanto a bajas como a elevadas conversiones.

² M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1994**, *32*, 2565.

³ M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 2057.

⁴ M. T. Iglesias, J. Guzmán, E. Riande, *Polymer*, **1996**, *37*(8), 1443.

⁵ J. Guzmán, M. T. Iglesias, E. Riande, V. Compañ, A. Andrio, *Polymer*, **1997**, *38*(20), 5227.

⁶ B. Yamada, D. G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu, *Progress Polym. Sci.*, **1999**, *24*, 565.

⁷ T. G. Carswe, D.J.T. Hill, D.S. Hunter, P.J. Pomery, J. H. O'Donnell, C. L. Winzor, *Eur. Polym. J.*, **1990**, *56*, 541.

⁸ S. Zhu, Y. Thian, A. E. Hamielec, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1144.

⁹ J. Shen, Y. Thian, G. Wang, M. Yang, *Makromol. Chem.*, **1991**, *192*, 2269.

¹⁰ J. Shen, G. Wang, M. Yang, Y-G. Zheng, *Polym. International*, **1992**, *28*, 75.

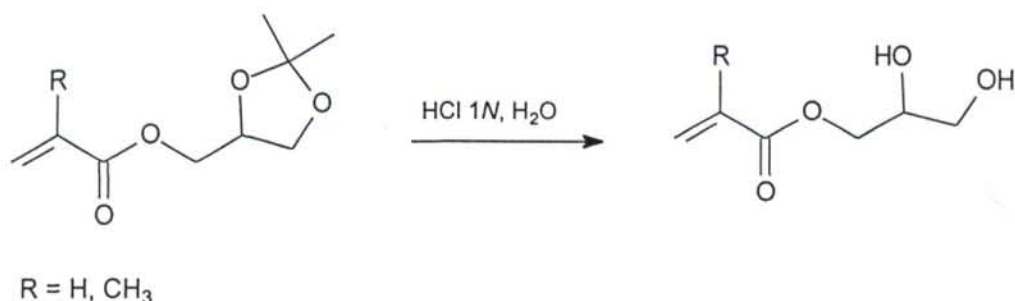
¹¹ A. Matsumoto, K. Mizuta, T. Otsu, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1659.

¹² M. Buback, K. Kowollik, M. Kamachi, A. Kajiwarra, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7208.

III.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO (AG) Y METACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO (MAG).

Síntesis de los monómeros.

La síntesis de ambos monómeros se realizó según se muestra en el esquema III.1 que se muestra a continuación a partir de la hidrólisis en medio ácido del correspondiente monómero cetálico, acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA) y metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (MCGA).



Esquema III.1

Las reacciones se llevaron a cabo mediante agitación a temperatura ambiente de la disolución acuosa del monómero ligeramente acidulada con ácido clorhídrico. El proceso de hidrólisis era controlado por GC/MS durante aproximadamente 48 horas, tiempo en el que prácticamente todo el monómero de partida había reaccionado. A continuación se añadía NaCl a la disolución y se extraía repetidas veces con cloruro de metileno. Posteriormente la fase orgánica, secada con SO₄Na₂ anhidro, se trataba con carbón activo y se eliminaba el disolvente a temperatura ambiente y presión reducida, obteniéndose el acrilato o el metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

Caracterización de los monómeros.

Los dos monómeros AG y MAG fueron caracterizados por espectroscopía RMN de ¹H y ¹³C así como por HPLC y GC/MS. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C se muestran en las figuras III.1-III.4 donde se indican las asignaciones de las señales correspondientes a los carbonos y protones de cada compuesto. Los espectros de masas de ambos monómeros se muestran en las figuras III.5 y III.6. La caracterización mediante estas técnicas indica adecuadamente la estructura de estos dos monómeros, cuyo grado de pureza, determinado mediante HPLC, fue superior al 99,9%.

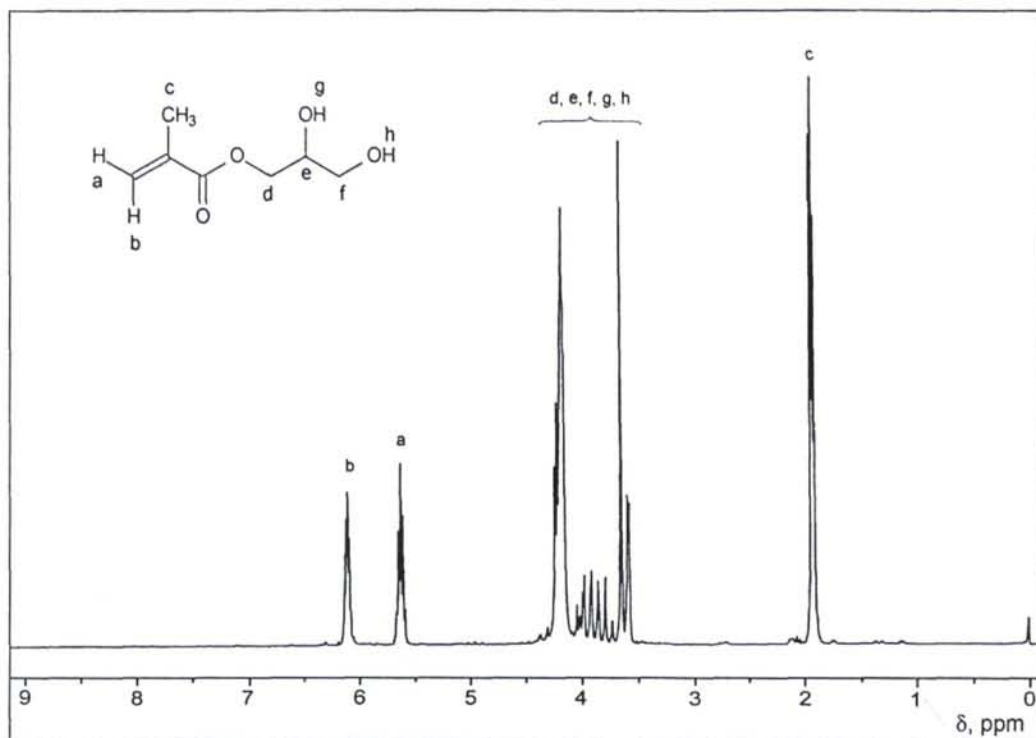


Fig. III.1. Espectro de ^1H -RMN (80 MHz, CDCl_3) del metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (MAG).

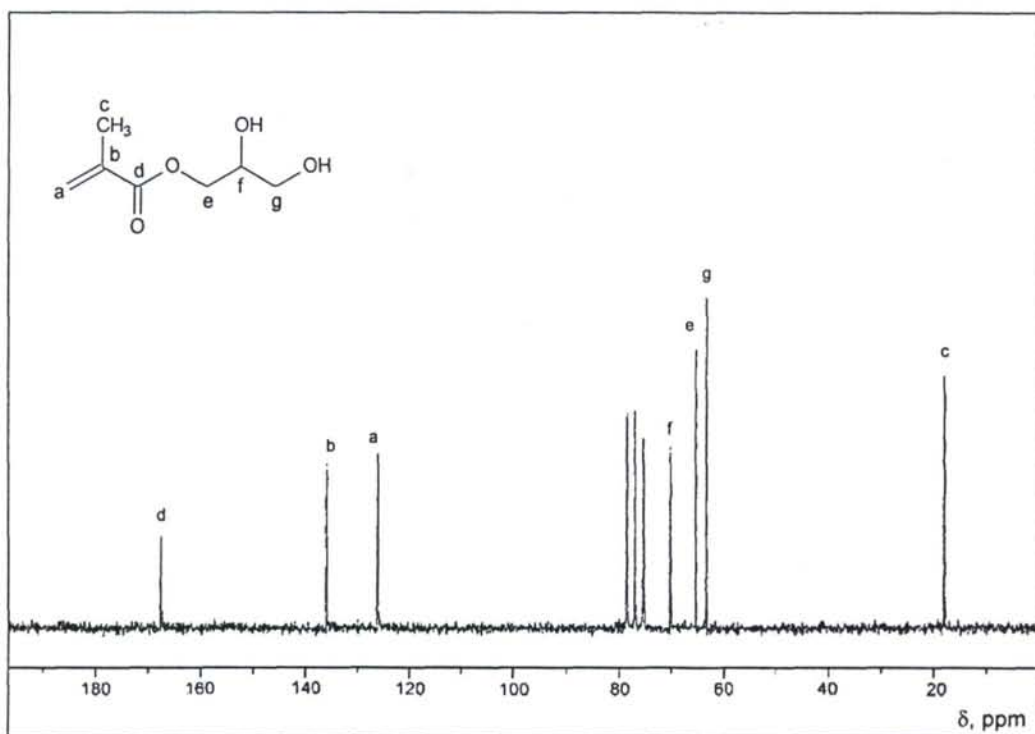


Fig. III.2. Espectro de ^{13}C -RMN (20,2 MHz, CDCl_3) del metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (MAG).

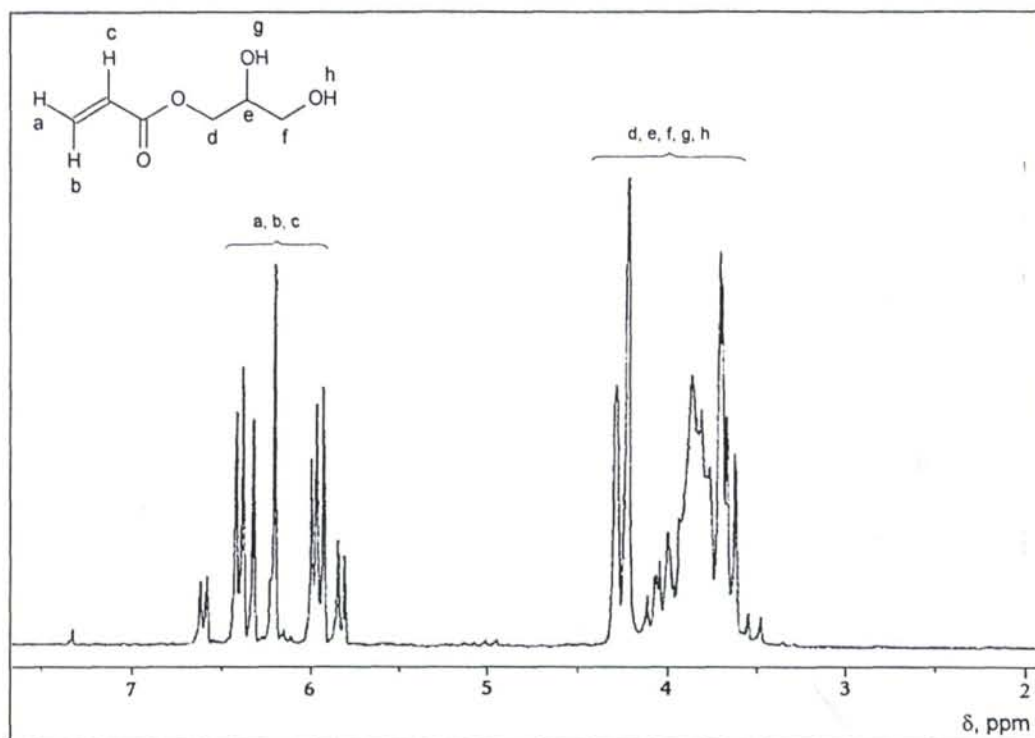


Fig. III.3. Espectro de ^1H -RMN (80 MHz, CDCl_3) del acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (AG).

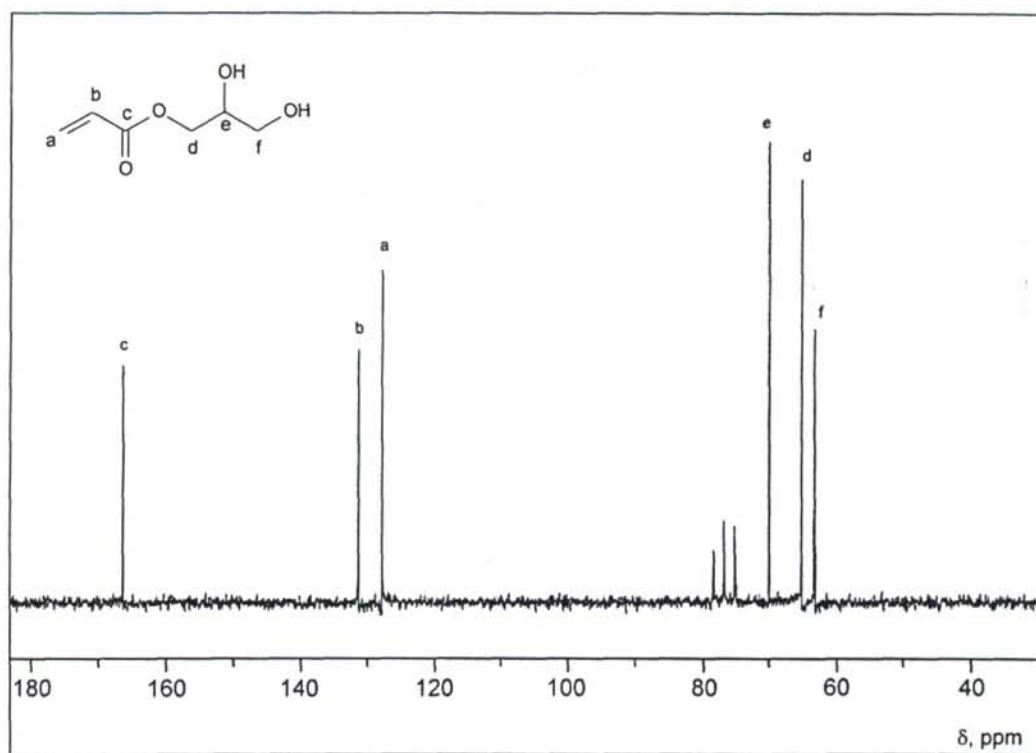


Fig. III.4. Espectro de ^{13}C -RMN (20,2 MHz, CDCl_3) del acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (AG).

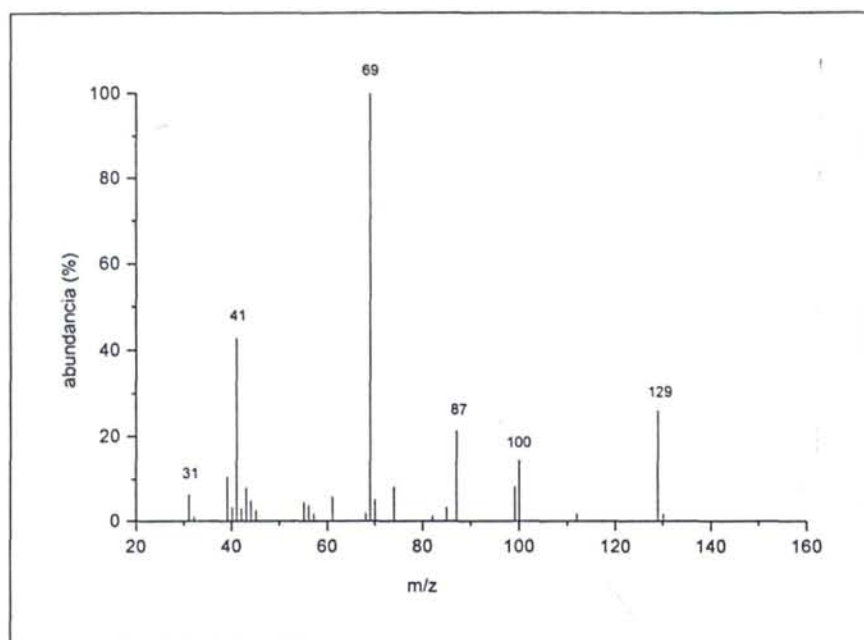


Fig. III.5. Espectro de masas del metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (MAG).

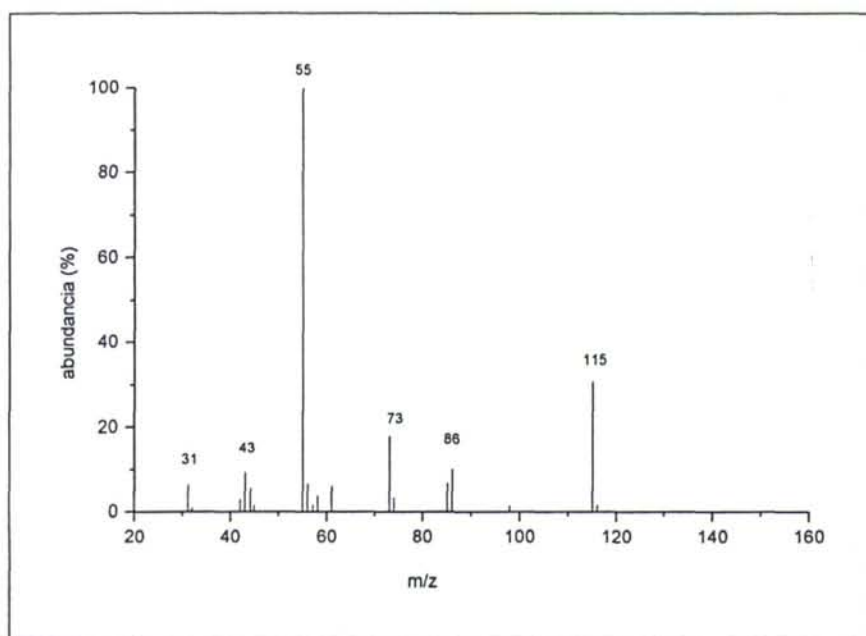


Fig. III.6. Espectro de masas del acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (AG).

III.3. ESTUDIO DE LAS CINÉTICAS DE POLIMERIZACIÓN DEL MAG Y AG POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE.

Las cinéticas de polimerización fueron llevadas a cabo en mezcla de dioxano/agua (1:1), utilizando AIBN como iniciador. Las condiciones de reacción relativas a temperaturas y concentraciones iniciales de monómero e iniciador se muestran en las tablas III.1 y III.2.

Todo el dispositivo experimental para el estudio de la polimerización de estos monómeros es idéntico al indicado para el estudio de las cinéticas de descomposición del iniciador y monómeros cetálicos, por lo a partir de ahora sólo nos limitaremos a señalar aquello que sea diferente y más relevante en las diferentes polimerizaciones. Para la medida de la variación de la concentración de los monómeros, AG y MAG con el tiempo, se seleccionó la longitud de onda de 278 nm, ya que a este valor de λ se observaban cambios importantes de absorbancia durante el transcurso de la reacción en ambos monómeros.

Los tiempos de reacción a cada temperatura fueron los apropiados para alcanzar conversiones muy altas y para poder determinar de forma adecuada el valor de la absorbancia a tiempo infinito.

Para el tratamiento de los datos experimentales se siguió el mismo procedimiento descrito en el Capítulo I (Apartado I.4.3.1.). Se puede observar una buena concordancia entre las curvas calculadas y los datos experimentales como se verá seguidamente lo cual, indica, que también estas polimerizaciones están bien descritas por los mecanismos cinéticos normales incluso hasta altas conversiones, al menos a las concentraciones de monómero utilizadas en los experimentos.

Algunos resultados experimentales de las cinéticas de polimerización del MAG Y AG se muestran en las figuras III.7-III.10 en las que se representan las variaciones de absorbancia y conversión frente al tiempo a las diferentes temperaturas de trabajo. En estas figuras se observa que la mejor concordancia entre los datos experimentales y los calculados se obtiene en las polimerizaciones del MAG en comparación al AG y ello se debe probablemente a la elevada velocidad de polimerización de este último.

En las tablas III.1 y III.2, se muestran los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ promedios de varios experimentos y determinados como se indicó en el Capítulo I.

Aparentemente a ninguna de las temperaturas estudiadas se detectan efectos que puedan indicar la existencia de aumentos anómalos en la viscosidad del medio de

reacción que dieran lugar al efecto gel. De hecho, el medio de reacción permanece en forma de una disolución homogénea de la que posteriormente se obtenía un polímero soluble, lo que indicaba la inexistencia de reacciones de gelificación.

Tabla III.1. Constantes cinéticas de la polimerización del MAG en dioxano/agua a distintas temperaturas.

| T | [M ₀] | [I ₀] $\times 10^3$ | $k'_p/k'_t^{1/2}$ | $k_p/k_t^{1/2}$ |
|------|-------------------|---------------------------------|---|---|
| (°C) | (mol/l) | (mol/l) | (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) |
| 50 | 0,57 | 5,87 | 0,55 ₄ | 0,52 ₉ |
| 55 | 0,57 | 5,87 | 0,63 ₆ | 0,61 ₀ |
| 60 | 0,57 | 5,87 | 0,67 ₆ | 0,65 ₈ |
| 65 | 0,57 | 5,87 | 0,71 ₃ | 0,68 ₂ |

Tabla III.2. Constantes cinéticas de la polimerización del AG en dioxano/agua a distintas temperaturas.

| T | [M ₀] | [I ₀] $\times 10^3$ | $k'_p/k'_t^{1/2}$ | $k_p/k_t^{1/2}$ |
|------|-------------------|---------------------------------|---|---|
| (°C) | (mol/l) | (mol/l) | (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) | (l ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2}) |
| 45 | 0,50 | 4,80 | 1,84 ₃ | 1,70 ₇ |
| 50 | 0,50 | 4,80 | 2,06 ₈ | 1,92 ₁ |
| 55 | 0,50 | 4,80 | 2,24 ₀ | 2,05 ₀ |
| 60 | 0,50 | 4,80 | 2,39 ₅ | 2,26 ₆ |
| 65 | 0,50 | 4,80 | 2,45 ₇ | 2,29 ₁ |

Con los datos cinéticos obtenidos se ha procedido a la determinación de las entalpías y entropías de activación del proceso. Mediante la representación semilogarítmica de $k_p/k_t^{1/2}$ frente a $1/T$ se obtienen líneas rectas de cuyas pendientes y ordenadas en el origen se determinan los parámetros de activación de las reacciones de polimerización según las ecuaciones anteriormente indicadas en el Capítulo I. Las gráficas correspondientes a los dos monómeros hidrofílicos se muestran en la figura III.11 y los resultados obtenidos se indican en la tabla III.3, donde también se incluyen los resultados correspondientes a los demás monómeros estudiados en el Capítulo I.

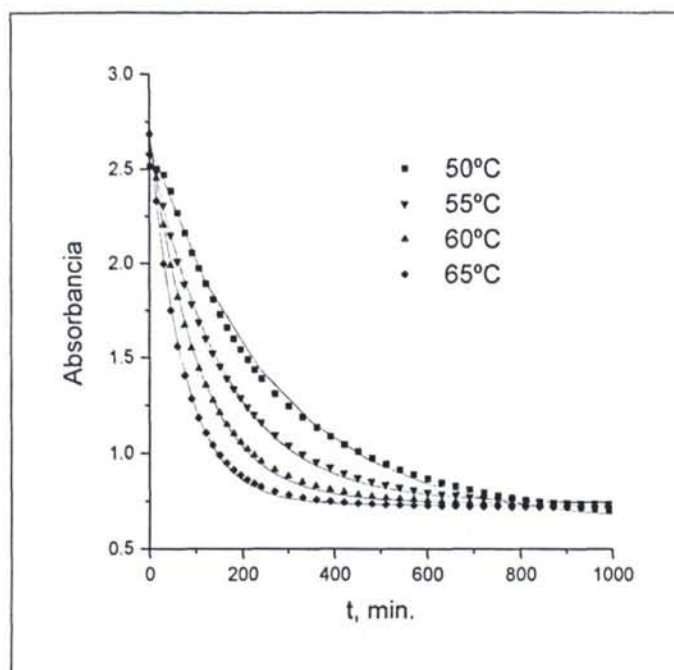


Fig. III.7. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MAG. (Disolvente: dioxano/agua).

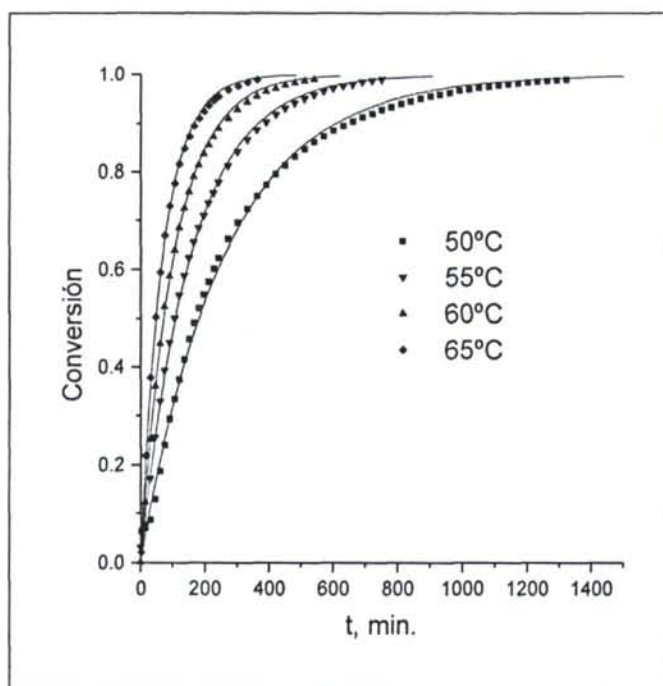


Fig. III.8. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del MAG. (Disolvente: dioxano/agua).

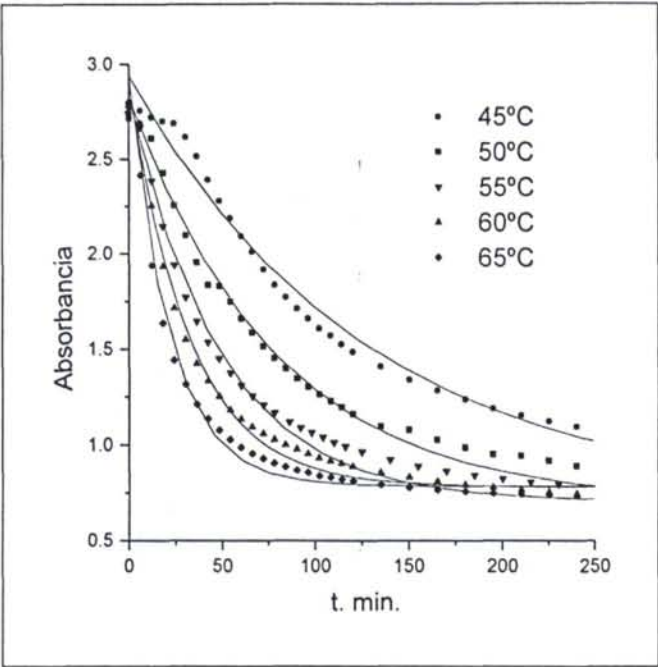


Fig. III.9. Variación de la absorbancia con el tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del AG. (Disolvente: dioxano/agua).

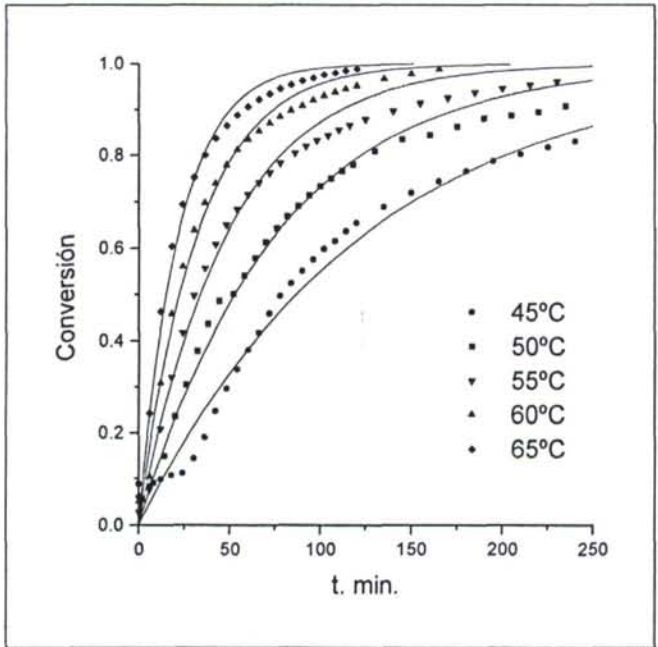


Fig. III.10. Variación de la conversión frente al tiempo a diferentes temperaturas en la polimerización del AG. (Disolvente: dioxano/agua).



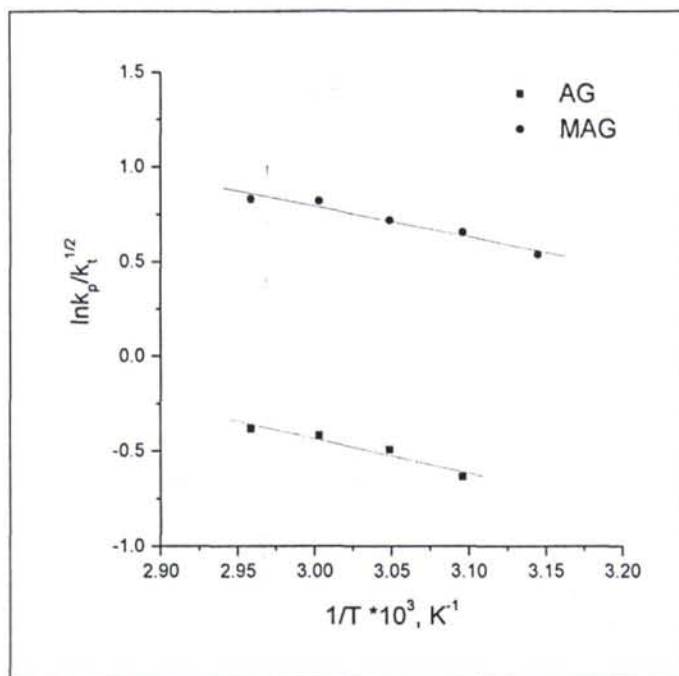


Fig. III.11. Representación de Arrhenius para la polimerización del MAG y del AG en dioxano/agua.

Tabla III.3. Parámetros de activación para la polimerización del MAG y AG y de otros monómeros estudiados.

| Monómero | A | ΔE^\ddagger | ΔH^\ddagger | ΔS^\ddagger |
|----------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| MAG | 159,90 | 3,7 | 3,3 | -20,2 |
| AG | 289,80 | 3,3 | 3,6 | -16,9 |
| MCGA | 35,53 | 3,3 | 2,9 | -23,2 |
| ACGA | $9,30 \cdot 10^4$ | 7,8 | 7,3 | -7,7 |
| MA | 44,66 | 3,3 | 2,8 | -22,9 |
| MMA | 14,98 | 3,4 | 3,0 | -25,0 |
| MCYA | 43,01 | 3,6 | 3,2 | -22,8 |

Las unidades de A, ΔE , ΔH y ΔS son respectivamente: $(l/mol.s)^{1/2}$, kcal/mol, kcal/mol y cal/mol.K.

III.4. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS CINÉTICOS.

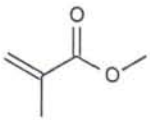
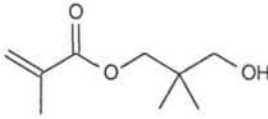
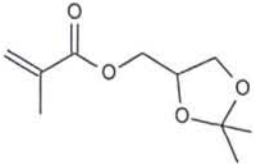
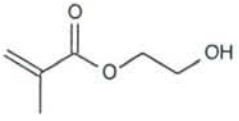
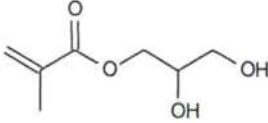
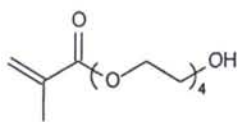
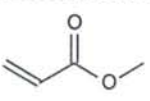
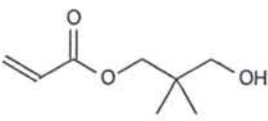
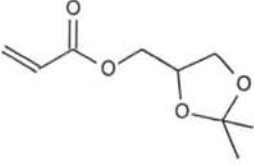
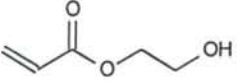
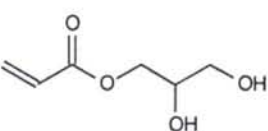
De los resultados experimentales se deduce que los monómeros hidrofílicos acrílicos y metacrílicos presentan una elevada velocidad de polimerización en comparación a aquellos monómeros que poseen estructuras químicas similares pero con sustituyentes hidrofóbicos, tales como el acrilato y metacrilato de metilo. Los resultados mostrados en la tabla III.4 son suficientemente ilustrativos a estos efectos.

La razón de este comportamiento puede ser atribuida a la reactividad propia tanto del monómero como del radical ya que como es sabido los efectos de resonancia juegan un papel muy importante en las reacciones de polimerización por vía radical. La reactividad del monómero es tanto mayor cuanto mayor es la estabilización por resonancia del radical monomérico formado. Los sustituyentes que contienen uniones insaturadas son más efectivos en la estabilización de radicales debido a los electrones π que se encuentran débilmente unidos y que pueden así estabilizar el radical por resonancia. Por el contrario, sustituyentes tales como los halógenos, grupos acetoxi o éteres son bastante inefectivos en la estabilización de radicales ya que solamente los electrones no enlazantes del halógeno o de los oxígenos interaccionan con el radical.

Como es lógico, la estabilización por resonancia de los radicales monoméricos trae consigo una disminución de su reactividad y, por consiguiente, una menor constante de velocidad de propagación.

En el metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, el valor determinado de la relación $k_p/k_t^{1/2}$ es aproximadamente seis veces mayor que el obtenido para el metacrilato de metilo en idénticas condiciones de reacción: temperatura y concentración de monómero. De la misma manera las diferencias son también similares entre el acrilato de metilo y el acrilato de 2,3-dihidroxipropilo. Al mismo tiempo, la comparación de estos dos monómeros con los otros monómeros hidroxilados indica una marcada diferencia en las velocidades de polimerización que son bastante más altas en los dihidroxilados.

Tabla III.4. Constantes cinéticas en la polimerización de diferentes acrilatos y metacrilatos a 55°C.

| Monómero | | $k_p/k_t^{1/2}$ |
|--|--|------------------------|
| Metacrilato de metilo (MMA) |  | 0,11 |
| Metacrilato de 3-hidroxineopentilglicol (NPGMA) |  | 0,19 ^{Ref. 3} |
| Metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo (MCGA) |  | 0,23 |
| Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) |  | 0,27 |
| Metacrilato de 2,3-dihidroxi-propilo (MAG) |  | 0,61 |
| Metacrilato de tetraetilenglicol (TTEGA) |  | 1,20 ^{Ref. 5} |
| <hr/> | | |
| Acrilato de metilo (MA) |  | 0,23 |
| Acrilato de 3-hidroxineopentilglicol (NPGA) |  | 0,57 ^{Ref. 2} |
| Acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il) metilo (ACGA) |  | 0,68 |
| Acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) |  | 1,87 |
| Acrilato de 2,3-dihidroxi-propilo (AG) |  | 2,05 |

Al disponer de valores experimentales solamente de la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ y no de las constantes absolutas de velocidad, la explicación del comportamiento cinético de los distintos monómeros se presta a distintas interpretaciones. Podría aducirse que, en el medio de reacción empleado, tanto la constante de descomposición del iniciador como el factor de eficacia fueran mayores que los encontrados en otros disolventes, pero ello es inconsistente ya que los valores de k_d que han sido determinados experimentalmente son muy similares a los indicados en la bibliografía, como ha sido mostrado anteriormente; al mismo tiempo, considerar incluso un valor de $f=1$ tampoco cambiaría los resultados más que en una proporción del orden del 20%. Por tanto, las diferencias observadas sólo pueden ser atribuidas a cambios importantes en las constantes de velocidad de propagación o de terminación.

¿Cuál de las dos debe contribuir en mayor medida a la elevación de la velocidad de reacción? Una disminución de la constante de terminación debida a efectos estéricos originaría el mismo efecto que un aumento de la constante de velocidad de propagación que sería debida a una mayor inestabilidad del radical o a una mayor reactividad del monómero.

Los efectos estéricos contribuyen especialmente a la disminución de k_t ,¹³ pero afectan en menor grado a las constantes de propagación como puede observarse en la figura III.12¹⁴ para distintos monómeros de la serie homóloga de metacrilatos de alquilo (metacrilato de metilo, MMA, metacrilato de etilo, EMA, metacrilato de butilo, BMA y metacrilato de dodecilo, DMA). Los valores de k_p son muy similares para los metacrilatos de metilo, etilo y butilo, mientras que el metacrilato de dodecilo presenta un valor más alto que puede ser atribuido, como se verá seguidamente (ver ecuación III.4), a su mayor peso molecular que origina un aumento del factor de frecuencia debido al incremento en los momentos de inercia de las rotaciones internas del monómero. Por el contrario esto no afecta prácticamente en nada a la energía de activación de la reacción de propagación (figura III.12).

Las diferencias en los valores de $k_p/k_t^{1/2}$ en la polimerización del metacrilato y acrilato de neopentilglicol en comparación al metacrilato de metilo pueden ser atribuidas con un alto grado de confianza a una disminución de k_t debido a que la reacción de copolimerización de los dos monómeros es casi ideal, con valores de las

¹³ M. Buback, C. Kowollik, *Macromolecules*, 1999, 32, 1445.

¹⁴ A. M. Van Herk, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1997, C37(4), 633.

relaciones de reactividad muy próximos a la unidad, lo que indica que todas las constantes de velocidad de propagación son prácticamente iguales. Este mismo razonamiento puede ser aplicado al caso de los monómeros cetálicos (ACGA y MCGA), cuyas velocidades de polimerización, como se ha visto en el Capítulo I, son mucho más elevadas que las del MMA debido también probablemente a una considerable disminución en los valores de la constante de terminación y en menor medida al aumento de las constantes de propagación como consecuencia de la diferencia en pesos moleculares respecto al primer miembro de la serie homóloga.

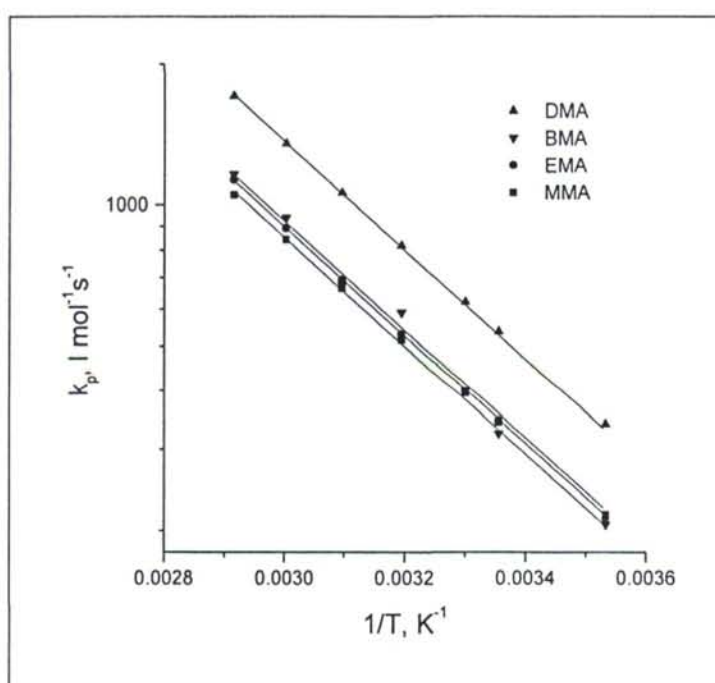


Fig. III.12. Influencia de los efectos estéreos sobre la k_p para los diferentes miembros de la serie homóloga de metacrilatos MMA, EMA, BMA y DMA.

En este sentido es importante retomar ahora los datos referentes a las energías de activación y a los factores de frecuencia obtenidos en la polimerización de dichos monómeros y analizarlos en comparación a los valores obtenidos para las constantes de propagación y las energías de activación y factores de frecuencia según la teoría del estado de transición aplicada por Gilbert y colaboradores en la polimerización radical

de otros monómeros.¹⁵⁻¹⁷ Según esta teoría, el valor de k_p para una reacción bimolecular (caso de la propagación por vía radical) viene dado por:

$$k_p = \frac{m^\ddagger \sigma}{m \sigma^\ddagger} \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_o}{RT}\right) \quad (\text{III.2})$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, Q_A , Q_B y Q^\ddagger son las funciones de partición para el monómero, el radical y el estado de transición, E_o es la diferencia de energía en el punto cero entre los reactivos y el estado de transición, σ y σ^\ddagger son los números de simetría de los reactivos y del estado de transición y m y m^\ddagger el número de isómeros ópticos de los reactivos y del estado de transición, respectivamente. La función de partición puede ser obtenida del producto entre los términos de traslación, rotación y vibración y, teniendo en cuenta que en la reacción de propagación tanto uno de los reactivos (la cadena en propagación) como el estado de transición son muy voluminosos, la relación entre las funciones de partición de traslación se reducirá a:

$$\left(\frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B}\right)_{\text{tras}} = \left(\frac{h^2}{2\pi M_o kT}\right)^{3/2} \quad (\text{III.3})$$

donde M_o es el peso molecular de la unidad monomérica.

La relación entre las funciones de partición de rotación externa vendrá dada por la expresión:

$$\left(\frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B}\right)_{\text{rot ext}} = \pi^{-1/2} \left(\frac{8\pi^2 kT I_a I_b I_c}{h^2}\right)^{-3/2} \quad (\text{III.4})$$

siendo I_i ($i = a, b, c$) los principales momentos de inercia del monómero.

La parte de las funciones de partición correspondiente a la rotación interna puede ser calculada teniendo en cuenta los niveles de energía según la ecuación:

$$Q_{\text{rot int.}} = \frac{1}{\sigma_{\text{int}}} \sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right) \quad (\text{III.5})$$

¹⁵ J. P. A. Heuts, R.G. Gilbert, L. Radom, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8771.

¹⁶ J. P. A. Heuts, Sudarko, R.G. Gilbert, *Macromol. Symp.*, **1996**, 111, 147.

¹⁷ D. M. Huang, M. J. Monteiro, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5175.

donde ϵ_i es el nivel de energía i y σ_{int} es el número de simetría de la rotación interna.

Teniendo en cuenta que los efectos estéricos y de masa molecular están explícitamente considerados en dichas funciones de partición, a menudo este es el factor dominante que determina las diferencias en los factores de frecuencia para los diferentes monómeros.

Las funciones de partición de vibración para los reactivos y el estado de transición, corresponden a osciladores armónicos de frecuencia, ν :

$$Q_{vib} = \left(\frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right) \quad (III.6)$$

Al mismo tiempo, la función de partición global para cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción vendrá dada por el producto:

$$Q = Q_{vib} \times Q_{tras} \times Q_{rot} \quad (III.7)$$

Mediante la utilización de procedimientos de orbitales moleculares “ab initio”, estos investigadores determinaron las geometrías, frecuencias de vibración y energías de los monómeros, radicales monómeros y dímeros, así como de los estados de transición en dímeros y trímeros sindio e isotácticos. Para el cociente $m^\ddagger\sigma/m\sigma^\ddagger$ en la ecuación utilizaron un valor de 2 ya que cada estado de transición existe como un par de enantiómeros. De esta forma pudieron calcular los valores de las energías de activación y de los factores de frecuencia usando las siguientes ecuaciones:

$$E_a = -\frac{\partial \ln k_p}{\partial (1/kT)} \quad (III.8)$$

$$A = k_p \exp(E_a / RT) \quad (III.9)$$

Los resultados que obtuvieron tanto para la polimerización del etileno como del acrilonitrilo y metacrilonitrilo fueron consistentes con los experimentales y dentro de errores aceptables, lo que les permitió poder establecer las relaciones existentes entre

los factores de frecuencia y energías de activación de series homólogas, así como aquellos factores intrínsecos a la estructura química de los monómeros y que más influyen en los parámetros de activación y por tanto en las constantes de propagación. Así una conclusión importante que obtuvieron fue que la diferencia en energías de activación de la reacción de propagación entre metacrilonitrilo y acrilonitrilo (y análogamente entre metacrilatos y acrilatos) puede ser explicada enteramente en términos de distorsión de la planaridad en el estado de transición, debida a una combinación de efectos estéricos (tensiones de enlace e interacciones de grupos) y a efectos de resonancia que implican una pérdida de energía de estabilización en el estado de transición en comparación al radical monomérico. Por otra parte, también concluyeron que el impedimento estérico a la rotación interna no se veía sensiblemente modificado por partes de la cadena situadas a más de dos carbonos del centro reactivo, por lo que en series homólogas como los metacrilatos el impedimento de los sustituyentes a la rotación y vibración de los reactivos y del estado de transición no debería verse modificado en gran manera, si no consideramos las posibles excepciones debidas al peso molecular, con lo que también los factores de frecuencia deberían ser parecidos.

En la figura III.12 podemos observar que los datos experimentales de los cuatro monómeros de la serie homóloga dan lugar en la representación de Arrhenius a rectas paralelas con una energía de activación media de la reacción de propagación E_p de 5350 cal/mol y con factores de frecuencia tanto mayores cuanto mayor es el peso molecular del monómero. La gráfica correspondiente a los factores de frecuencia en función del peso molecular de los monómeros se muestra en la figura III.13.

Si suponemos que en el MCGA la energía de activación de la propagación es también la misma y que el factor de frecuencia depende del peso molecular de dicho monómero en la forma indicada en la figura III.13, se pueden obtener los valores de sus constantes de propagación, mostrados en la figura III.14, en comparación a los del metacrilato de metilo a distintas temperaturas. También se incluyen en esa figura los valores calculados para el metacrilato de *cis*-2-ciclohexil-1,3-dioxan-5-ilo (CCDM), un monómero con un sustituyente más voluminoso, formado por anillos de dioxano y ciclohexano. Es evidente que con los resultados experimentales de $k_p/k_t^{1/2}$ y de su dependencia con la temperatura se puede obtener también la variación de la constante de terminación con la temperatura (figura III.15) y por tanto la correspondiente energía de activación de la reacción de terminación.

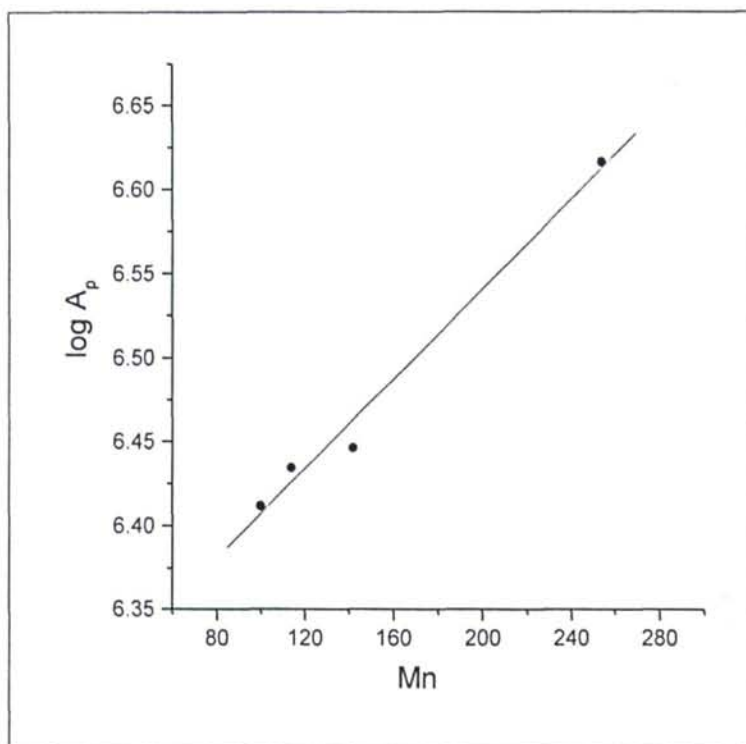


Fig. III.13. Factores de frecuencia en función del peso molecular del monómero para la serie homóloga de metacrilatos MMA, EMA, BMA y DMA.

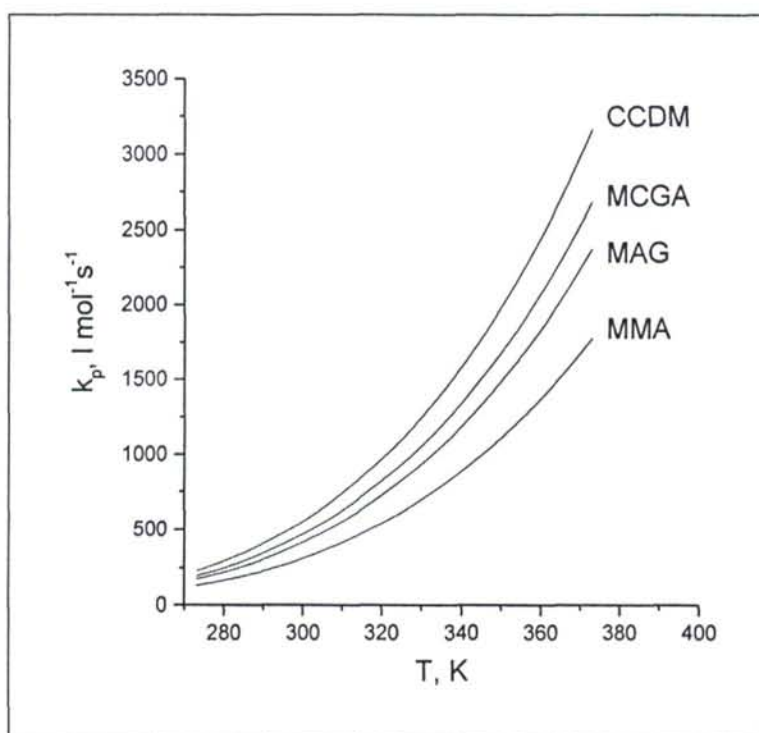


Fig. III.14. Valores calculados de k_p en función de la temperatura para el CCDM, el MCGA, el MMA y el MAG.

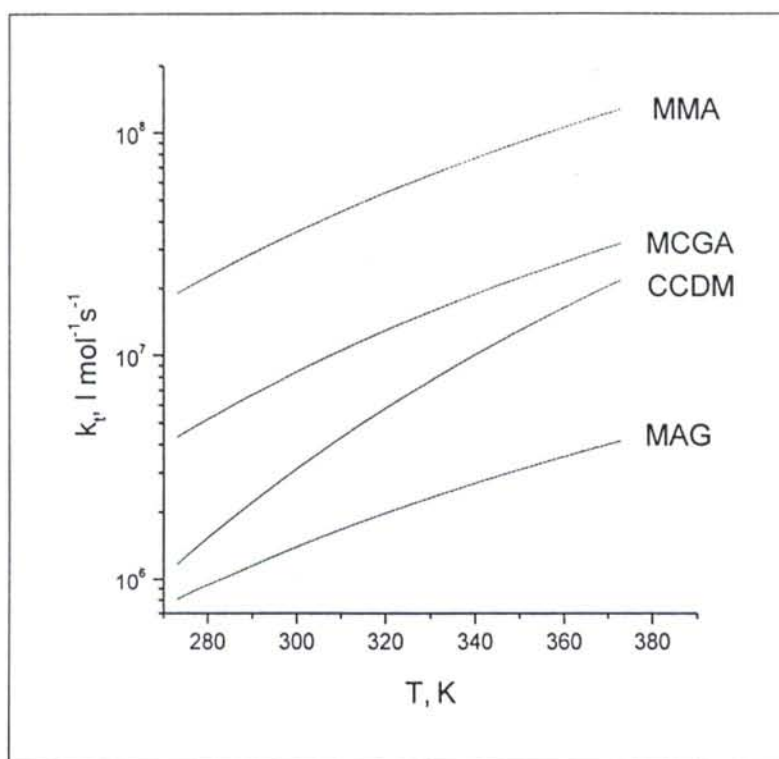


Fig. III.15. Valores calculados de k_t en función de la temperatura para el CCDM, el MCGA, el MMA y el MAG.

El análisis comparativo entre los valores de k_p y k_t así obtenidos indica que la presencia de sustituyentes voluminosos en la serie de los monómeros metacrílicos origina una disminución de la constante de terminación en comparación al MMA tanto mayor cuanto mayor es la temperatura de polimerización, mientras que la constante de propagación aumenta aunque de forma mucho menos pronunciada (a 60°C, k_t es cuatro veces inferior para el MCGA, mientras que k_p es sólo 1,5 veces superior) y esa puede ser la razón por la cual se observa un considerable aumento de la velocidad de polimerización para esta clase de monómeros. Esto quiere decir que los impedimentos estéricos desempeñan un papel muy importante y parecen influir de manera especial sobre la constante de velocidad de terminación. Este mismo razonamiento sería también aplicable al caso de los monómeros acrílicos.

Por otro lado, los resultados indicados en la tabla III.3 de las energías de activación globales para los distintos monómeros muestran que en las dos series homólogas de acrilatos y metacrilatos, los valores son prácticamente idénticos, si

exceptuamos el ACGA. Si tenemos en cuenta los valores experimentales de las energías de activación que han sido obtenidos para las reacciones de propagación en la serie homóloga de monómeros metacrílicos con sustituyentes alquilo: $E_p = 5,34$ Kcal/mol, entonces con los valores de $(E_p - E_t/2) = 3,3 \pm 0,2$ Kcal/mol que han sido determinados experimentalmente (tabla III.3) podría determinarse un valor medio aproximado para la energía de activación de la reacción de terminación de 4 Kcal/mol. Dada la diversidad de valores que ha sido indicada en la bibliografía (entre 0 y 8 Kcal/mol) no creemos adecuado comentar nada al respecto.¹⁸

Para los monómeros derivados de la glicerina y del tetraetilenglicol, la interpretación de los resultados parece ser bastante más compleja y aún más al no disponer de datos sobre las reacciones de copolimerización con el MMA y con otros monómeros. Conviene resaltar que valores tan elevados de la relación $k_p/k_t^{1/2}$ son excepcionales e indican claramente que es necesario adoptar cuidados extremos en la polimerización de estos monómeros para evitar que se produzca el efecto gel como consecuencia de la elevada viscosidad (altos pesos moleculares) que se alcanza en el medio de reacción incluso a muy bajas conversiones. En principio, podríamos decir que para estos monómeros, debería producirse también un incremento de la constante de velocidad de propagación, que podríamos atribuir, como hemos hecho para el MCGA, a la diferencia de peso molecular con respecto al metacrilato de metilo. Además los efectos estéricos disminuirían la constante de terminación (quizás en menor medida que en el caso del grupo neopentilo como sustituyente) y siguiendo el mismo razonamiento anterior obtendríamos las curvas representadas en las anteriores figuras III.14 y III.15 para la variación de las correspondientes constantes de terminación y propagación. La gráfica más representativa es la de variación de las constantes de terminación, siendo dichas constantes mucho menores para el monómero hidrofílico que para los otros tres monómeros considerados, MMA, MCGA y CCDM, a pesar de que el impedimento estérico es lógicamente mayor en estos dos últimos. Una representación gráfica de las concentraciones estacionarias de centros activos durante la polimerización de estos monómeros se muestra en la figura III.16, donde claramente se observa que la concentración estacionaria de radicales R^* es mucho mayor durante la polimerización del MAG, especialmente a temperaturas relativamente elevadas.

¹⁸ "Polymer Handbook", 5th Edn. (Eds. J. Brandrup y E. H. Immergut), Wiley, New York, 1998.

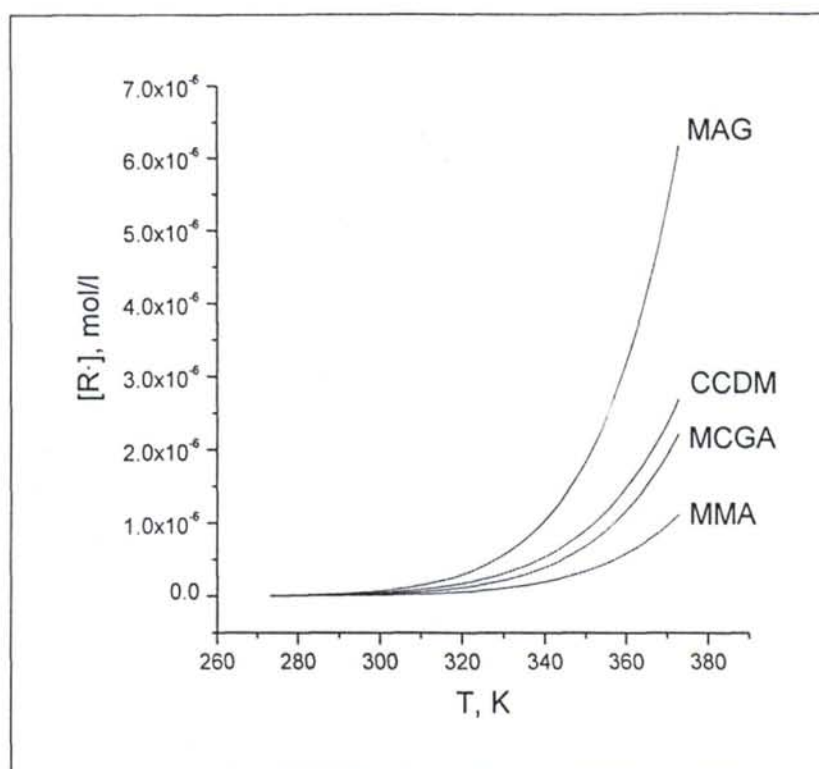


Fig. III.16. Variación de $[R\bullet]$ en función de la temperatura para el CCDM, el MCGA, el MMA y el MAG.

Una comprobación por vía experimental de los valores calculados de R^* es necesaria, por tanto, para determinar si lo indicado refleja de forma adecuada lo que ocurre en el medio de reacción. Se eligió para ello la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) que es una importante técnica espectroscópica y método analítico para el estudio de moléculas o iones que contienen electrones desapareados, proporcionando una completa información estructural y dinámica del sistema. Los espectros de EPR se registraron en tubos de cuarzo de 5 mm de diámetros de disoluciones en benceno de los monómeros MCGA, MAG y CCDM a una temperatura de 60°C con concentraciones de monómero variables entre 1 y 2 mol/l y de iniciador de 0,1 y 0,2 mol/l. El aparato utilizado fue un espectrómetro Bruker ESP 300 y las mejores condiciones para el registro de los espectros fueron casi idénticas a las indicadas por Matsumoto y col¹¹ para la detección de radicales libres en la polimerización de monómeros metacrílicos: frecuencia de microondas, 9.5 Ghz; modulación de frecuencia, 100 kHz; modulación de amplitud, 3 G; tiempo de conversión, 40 ms; constante de tiempo, 655 ms; tiempo de barrido, 42 s; potencia, 6.32 mW; ganancia del receptor gain 3×10^5 ; número de barridos, 5. Los espectros EPR de los radicales en propagación correspondientes a la polimerización de los monómeros CCDM, MCGA y MAG,

registrados al comienzo de la reacción ($t=1$ minuto) aparecen en la figura III.17, donde se observan 13 líneas bien resueltas especialmente en los monómeros hidrofóbicos CCDM y MCGA. Estos espectros son similares a los observados en la polimerización del metacrilato de metilo, aunque a diferencia de lo que ocurre con el MMA, en nuestro caso se obtiene una adecuada relación señal/ruido que permite la determinación cuantitativa de las concentraciones instantáneas de radicales libres durante el transcurso de la polimerización.

El espectro de los radicales libres correspondientes a la polimerización del MAG evoluciona con el tiempo, obteniéndose espectros con 9 señales características y con un elevado incremento en su intensidad como puede observarse en la figura III.18. Ello es indicativo del aumento en la concentración de radicales libres y por consiguiente del descenso de la constante de terminación y el aumento de la velocidad de polimerización. Este comportamiento es característico de la polimerización en bloque del MMA, donde a medida que aumenta el grado de conversión se produce también una evolución del espectro característico de los radicales en crecimiento (cambio de 13 líneas a 9 líneas) y aumento de la concentración total de radicales.

Por el contrario, en la polimerización tanto del CCDM como del MCGA no se observan cambios con el tiempo ni en la forma del espectro ni en la intensidad de las señales de resonancia. Para la determinación cuantitativa de la concentración de radicales se procedió a la comparación de los espectros con los de disoluciones standard de un radical estable como es el Tempol (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxilo), cuya curva patrón se muestra en la figura III.19.

La variación de las concentraciones de radicales para el MAG y el MCGA se muestra en la figura III.20, donde se manifiesta de forma evidente el gran aumento en concentración real de radicales en crecimiento del MAG, mientras que en el MCGA dicha concentración permanece prácticamente constante desde el inicio de la reacción y con un valor de $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Conociendo la concentración de radicales se pueden determinar las constantes de velocidad absolutas correspondientes a la polimerización de los monómeros estudiados, mediante las ecuaciones siguientes:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R\cdot][M] \quad (III.10)$$

$$2fk_d I_o = k_t [R\cdot]^2$$

Las constantes k_p y k_t obtenidas para los tres monómeros a tiempo de reacción cero se indican en la tabla III.5, mientras que la variación de k_t con el tiempo para el monómero hidrofílico MAG se muestra en la figura III.21. En el caso de este último monómero, el valor de k_p debe ser tomado con precaución debido a que al ser una polimerización precipitante y no poderse determinar de forma precisa su velocidad inicial de polimerización se ha considerado que era igual a la obtenida en el medio dioxano-agua. Para el cálculo de k_t se ha utilizado un valor de $f=0,6$ para todas ellas, un valor muy similar al obtenido experimentalmente por EPR mediante determinación de la velocidad de desaparición de concentraciones conocidas de Tempol (que actúa como captor de radicales primarios) introducidas en el medio de polimerización.

De los resultados obtenidos se deduce que una buena concordancia, al menos cualitativa, existe entre los valores de k_p y k_t calculados de la forma indicada anteriormente (factores de frecuencia y energías de activación de metacrilatos de alquilo), indicados también en la tabla III.5, y los determinados experimentalmente mediante la medida por EPR de las concentraciones estacionarias de radicales libres en las polimerizaciones de metacrilatos de alquilo y otros metacrilatos con diferentes sustituyentes. Un comentario adicional sobre estos resultados y que trataremos más adelante es el bajo valor de la constante de terminación (mayor concentración de radicales en crecimiento) para el MAG, y que no puede ser debido a efectos estéricos. Hay que hacer notar también que en la polimerización del MAG en benceno, el polímero no es soluble en el monómero, por lo que la concentración de radicales libres podría ser incluso más elevada en un medio homogéneo, como ha sido indicado en la polimerización de un monómero hidrofílico similar como es el metacrilato de 2-hidroxietilo.²

Tabla III.5. Valores de las constantes de polimerización y de $[R\bullet]$ calculados y obtenidos por EPR (ver texto).

| Monómero | $[R\bullet]_{\text{calc.}} \times 10^7$ (mol/l) | $[R\bullet]_{\text{exp.}} \times 10^7$ (mol/l) | $k_{p,\text{calc.}}$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹) | $k_{p,\text{exp.}}$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹) | $k_{t,\text{calc.}} \times 10^{-6}$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹) | $k_{t,\text{exp.}} \times 10^{-6}$ (l mol ⁻¹ s ⁻¹) |
|----------|--|---|--|---|---|--|
| MCGA | 2,59 | 11,1 | 1135 | 347 | 16,50 | 1,77 |
| MAG* | 6,76 | 24,1 | 1004 | 292 | 2,43 | 0,19 |
| CCDM | 3,46 | 16,5 | 1339 | 291 | 8,35 | 0,39 |

* Datos al inicio de la reacción.

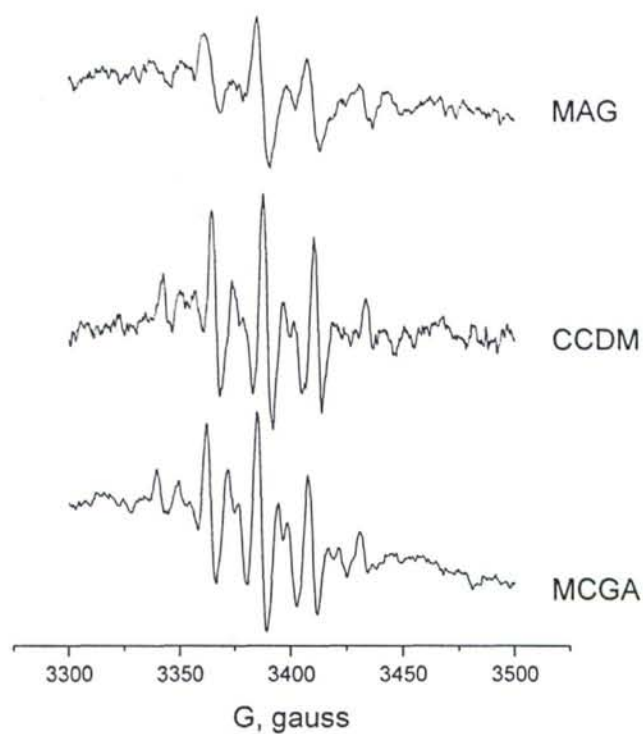


Fig. III.17. Espectros de EPR de los radicales en propagación correspondientes a la polimerización del MAG, CCDM y MCGA registrados al comienzo de la reacción.

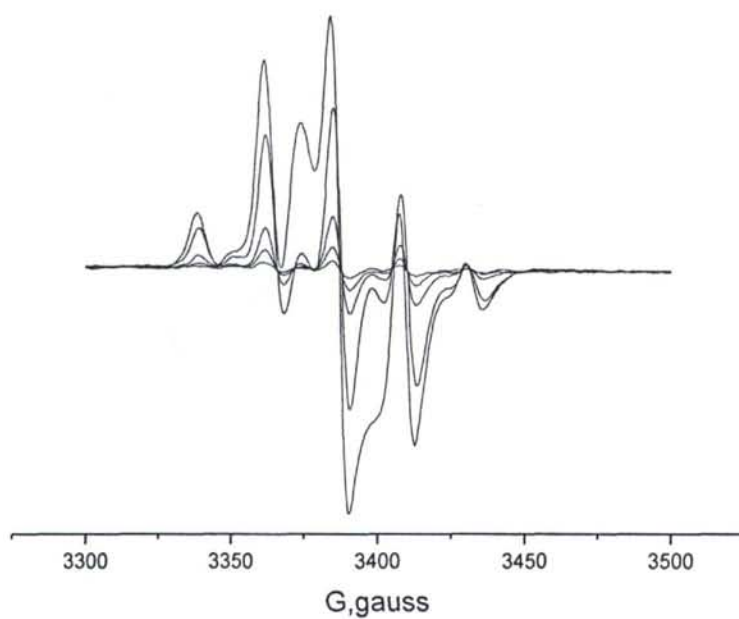


Fig. III.18. Evolución con el tiempo del espectro de EPR en la polimerización del MAG.

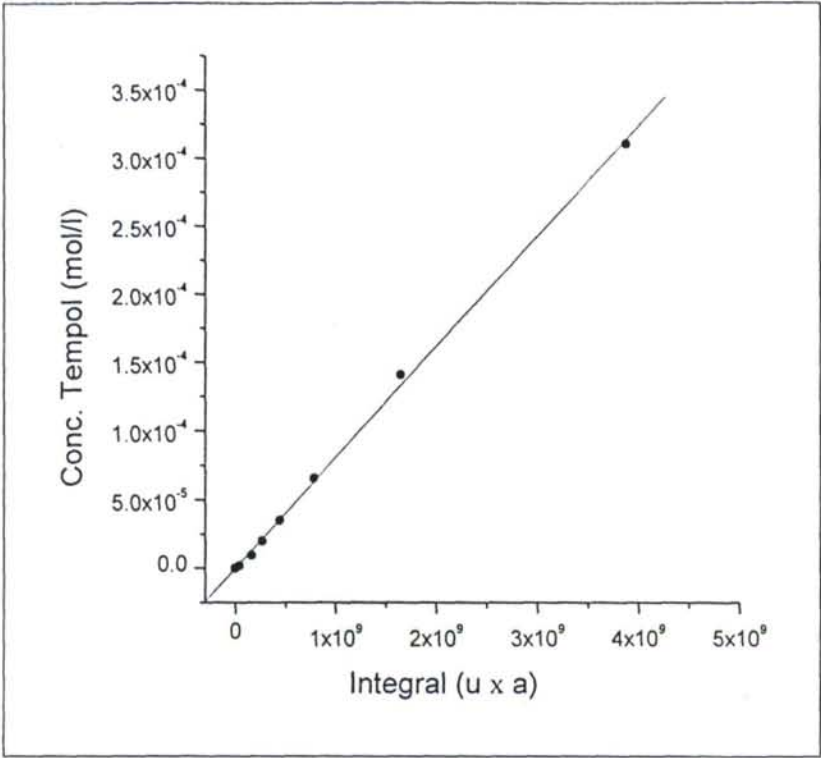


Fig. III.19. Curva de calibrado del TEMPOL.

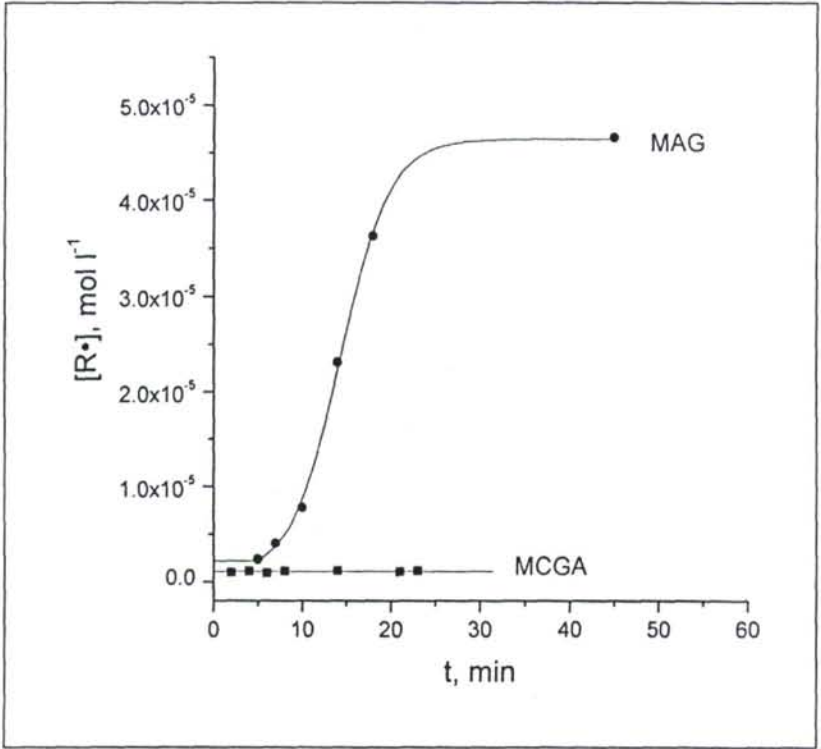


Fig. III.20. Variación de $[R\bullet]$ con el tiempo de reacción para la polimerización del MAG (conc. monómero = 1 mol/l; conc. AIBN = 0,1 mol/l) y MCGA (conc. monómero = 2 mol/l; conc. AIBN = 0,2 mol/l).

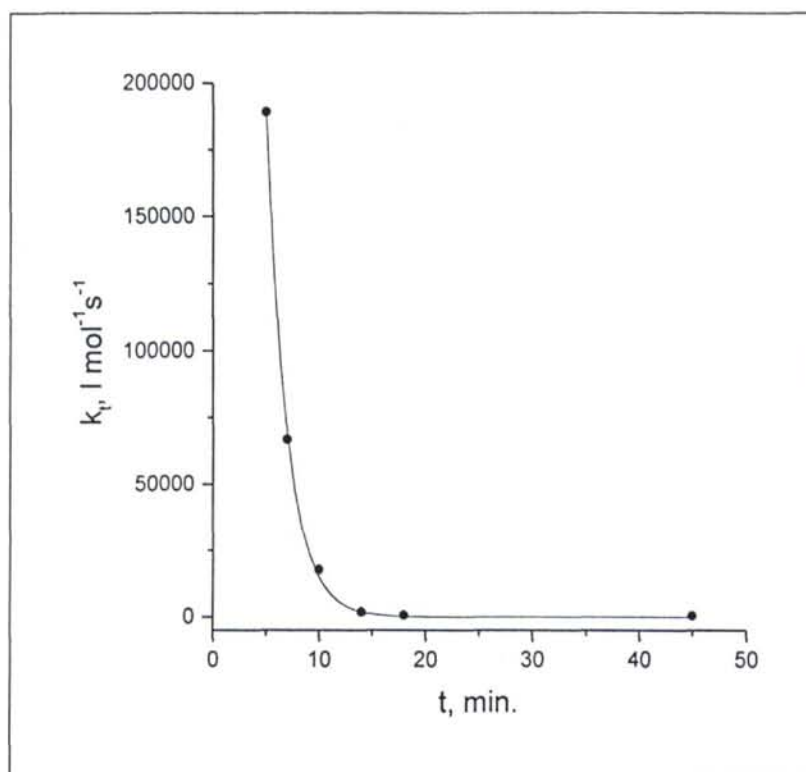


Fig. III.21. Variación de k_t con el tiempo de reacción para la polimerización del MAG en benceno a 60°C. (conc. monómero = 1 mol/l; conc. AIBN = 0,1 mol/l).

Hasta ahora solamente se han intentado explicar los valores experimentales de $k_p/k_t^{1/2}$ obtenidos en la polimerización de los diferentes monómeros mediante el uso de consideraciones esencialmente basadas en la reactividad química de los monómeros y radicales y en los impedimentos estéricos de los grupos laterales presentes en las distintas unidades monoméricas. Sin embargo, otros factores quizás mucho más importantes deben ser ahora tenidos en cuenta dada la complejidad fisico-química de las reacciones estudiadas.

Seguidamente analizaremos los efectos de la difusión de radicales, íntimamente relacionados con la viscosidad del medio de reacción, sobre las constantes de velocidad de polimerización, especialmente sobre la de terminación.

Actualmente son bien conocidos los procedimientos más apropiados^{6,14,19} para la determinación de la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ y de las constantes cinéticas absolutas k_p y k_t usando técnicas tales como las clásicas del sector rotatorio²⁰⁻²⁸ o la resonancia de spin electrónico⁶⁻¹² hasta el método más reciente del láser pulsado.^{14,29-34} Estas medidas se llevan a cabo a bajas conversiones, donde se considera que no existen aparentemente efectos anómalos, especialmente sobre k_p . A altas conversiones, algunas cuestiones importantes permanecen sin resolver, tales como el efecto gel o Trommsdorff,³⁵ un fenómeno de autoaceleración debido a cambios en la constante de terminación como consecuencia de un incremento de la viscosidad en el medio de reacción. Este efecto ha sido estudiado desde hace años³⁶⁻³⁸ y se ha intentado explicar según las teorías de volumen libre y la de entrelazamientos físicos. Para reacciones controladas por difusión, como son las de polimerización radical en su etapa de terminación, algunos investigadores han intentado describir su comportamiento usando la relación existente entre la constante de terminación y los coeficientes de difusión y viscosidad. La etapa determinante para radicales pequeños es de traslación o por difusión del centro de masa para macromoléculas a bajas conversiones ya que otros mecanismos como el movimiento de segmentos, que lleva asociado un reordenamiento de las cadenas para contactar con los radicales en crecimiento de las cadenas, la reptación caracterizada por

¹⁹ M. Buback, R. C. Gilbert, G. T. Russell, D.J.T. Hill, G. Moad, K. F. O'Driscoll, J. Shen, M. A. Winnik, *J. Polym. Sci., Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, *30*, 851.

²⁰ C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, *The kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworth, London 1958.

²¹ F. A. Bovey, F. H. Winslow, Eds. *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, New York, 1979.

²² M. S. Matheson, E.E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 497.

²³ M. S. Matheson, E.E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2610.

²⁴ M. S. Matheson, E.E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 1700;5395.

²⁵ J. P. Fisher, G. Mücke, G. V. Schultz, *Ver. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1969**, *73*, 154.

²⁶ T. Fukuda, Y.D. Ma, H. Inagaki, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 17.

²⁷ O. F. Olaj, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8800.

²⁸ O. F. Olaj, A. Kornherr, G. Zifferer, *Macromol. Theory Simul.*, **1999**, *8*, 561.

²⁹ O. F. Olaj, I. Bitai, G. Gleixner, *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 2509.

³⁰ O. F. Olaj, I. Bitai, F. Hinkelmann, *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 1689.

³¹ O. F. Olaj, I. Bitai, *Angew. Makromol. Chem.*, **1987**, *155*, 177.

³² T. P. Davis, K. F. O'Driscoll, M.C. Piton, M. A. Winnik, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2785.

³³ M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3267.

³⁴ S. Beuermann, M. Buback, T. P. Davis, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, O. F. Olaj, , G. T. Russell , J. Schweer, A. M. Van Herk, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 1545.

³⁵ G. A. O'Neil, J. M. Torkelson, *Trends Polym. Sci.*, **1997**, *5*, 349.

³⁶ G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. Napper, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 2459.

³⁷ G. T. Russell, R. G. Gilbert, D. Napper, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3538.

³⁸ G. A. O'Neil, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 411.

el desplazamiento de la cadena en un medio viscoso o la reacción por difusión en el último paso de la reacción son característicos a muy altas conversiones. Dada la complejidad de los mecanismos fisicoquímicos involucrados en la polimerización radical es lógico que el valor de k_t esté continuamente cambiando con el transcurso de la reacción, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares e incluso la naturaleza del disolvente. Se han propuesto diferentes expresiones para k_t con diferentes parámetros y así por ejemplo, Mahabadi y O'Driscoll³⁹ consideran que a bajas conversiones k_t debería ser dependiente de los pesos moleculares medios a través de una función de potencial la cual tiene un exponente que varía entre $-0,05$ y $-0,1$ para bajos y altos pesos moleculares respectivamente. Distintos investigadores han propuesto diferentes modelos para tratar el efecto gel, aunque no obtenían una adecuada explicación del mismo a nivel molecular.⁴⁰⁻⁴⁶ Recientemente O'Neil y Torkelson,³⁸ siguiendo la teoría de Vrentas-Duda,^{47,48} estudiaron a nivel molecular la causa del efecto gel. Estos investigadores encontraron que la dependencia con la concentración de polímero de varios procesos de difusión se ajusta a una expresión de la forma $[D_m(c)/D_m(0)]^{\xi_{x,m}}$ donde $D_m(0)$ y $D_m(c)$ son los coeficientes de difusión del monómero para concentraciones de polímero cero y c , y $\xi_{x,m}$ representa el exponente que relaciona en forma de función potencial el proceso de difusión de los polímeros con los citados coeficientes de difusión del monómero. Estos autores obtuvieron valores experimentales de $\xi_{x,m}$ en el intervalo $0,8-10$ según se tratara de movimiento de segmentos, difusión de oligómeros, difusión de polímero no entrelazado o entrelazado.

Seguidamente se propone un modelo para estudiar la influencia de la concentración de polímero y la viscosidad sobre los valores de k_t y k_p . El modelo está basado en las teorías de Smoluchowsky y de Stokes-Einstein,⁴⁹ que han sido utilizadas por otros investigadores para estudiar el efecto gel.^{36,37} Como veremos, la introducción del factor de viscosidad del medio en las ecuaciones cinéticas podría servir para explicar

³⁹ K. F. O'Driscoll, H. K. Mahabadi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1976**, *14*, 869.

⁴⁰ T. J. Tulig, M. Tirrell, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 1501.

⁴¹ W. Y. Cain, G. M. Carratt, D. S. Soong, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 348.

⁴² J. Gao, A. J. Penlidis, *Macromol. Sci. Rev.*, **1996**, *C36*, 199.

⁴³ N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *12*, 1649; 1663.

⁴⁴ S. Hoppe, A. Renken, *Polym. React. Eng.*, **1998**, *6*, 1.

⁴⁵ E. Vivaldolina, A. E. Hamielec, P. E. Wood, *Polym. React. Eng.*, **1994**, *1-2*, 17.

⁴⁶ E.-H. P. Wolff, A. N. Rene Bos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1163.

⁴⁷ J. S. Vrentas, J. L. Duda, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.* **1977**, *15*, 403, 417.

⁴⁸ J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. C. Lin, A. C. Hou, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **1985**, *23*, 285.

⁴⁹ I. N. Levine, "Fisicoquímica", 4ª ed., McGraw Hill/Interamericana, 1996.

de un modo más intuitivo las razones por las cuales las velocidades de polimerización son mucho más elevadas en unos monómeros que en otros, a pesar de que su estructura química no sea muy diferente.

Para las reacciones controladas por difusión, donde la constante de velocidad química puede considerarse con un valor infinito, Smoluchowsky,⁴⁹ partiendo de las leyes de Fick, dedujo la siguiente expresión teórica para la constante cinética en reacciones controladas por difusión, en nuestro caso, la constante de terminación:

$$k_t = 2N_A \pi p (r_B + r_A) (D_B + D_A) \quad (\text{III.11})$$

donde r_A y r_B son los radios moleculares (considerando moléculas esféricas) y D_A y D_B los coeficientes de difusión correspondientes a las moléculas que reaccionan, siendo N_A el número de Avogadro. El parámetro p es un parámetro de probabilidad $0 < p < 1$ introducido por Russell³⁷ para indicar que la combinación de dos radicales para dar un compuesto inactivo está condicionada por la orientación de los spines, que debe ser opuesta para que la reacción tenga lugar.

Como ha sido indicado por Russell y col.,³⁷ los valores promedios de la constante de terminación pueden ser definidos como:

$$\langle k_t^{ij} \rangle = \frac{\sum_i \sum_j k_t^{ij} R_i R_j}{\left(\sum_i R_i \right)^2} \quad (\text{III.12})$$

donde R_i y R_j son las concentraciones de los radicales para un determinado grado de polimerización.

Por otra parte, si se supone la validez de la ecuación de Stokes-Einstein⁴⁹ que relaciona el coeficiente de difusión con la viscosidad del medio mediante la expresión:

$$D_i = \frac{k T}{6 \pi \eta r_i} \quad (\text{III.13})$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad del medio de reacción, entonces la siguiente ecuación correlaciona la constante de terminación con el radio molecular y la viscosidad:

$$\langle k_t^{ij} \rangle \approx \frac{RTp (r_i + r_j)^2}{3\eta r_i r_j} \quad (\text{III.14})$$

y por lo tanto el valor medio de la constante de terminación vendrá dado por:

$$\langle k_t^{ij} \rangle = \frac{RTp}{3\eta} \frac{\sum_i \sum_j \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} R_i R_j}{\left(\sum_i R_i \right)^2} \quad (\text{III.15})$$

Suponiendo que el cociente entre los sumatorios y también p permanecen constantes con el tiempo de reacción en comparación con los cambios en la viscosidad de la disolución de polímero, el valor de $\langle k_t^{ij} \rangle$ vendrá dado por:

$$\langle k_t^{ij} \rangle = \frac{RT}{3\eta} K \quad (\text{III.16})$$

Los valores normales de $\langle k_t^{ij} \rangle$ para monómeros comunes en polimerizaciones radicales están comprendidos entre 10^7 - 10^8 l mol⁻¹s⁻¹, mientras que los de $RT/3\eta$ a tiempo cero son normalmente un orden de magnitud más elevados ya que las viscosidades iniciales tienen valores inferiores a 1 centipoise. Como el valor de k_t cambia con el tiempo de reacción ya que la viscosidad aumenta continuamente con el aumento en concentración de polímero y aceptando la validez de los argumentos dados anteriormente, en lugar de calcular los valores medios de la constante de terminación, es muy conveniente expresar la variación de dicha constante en función de la viscosidad relativa del medio (el cociente entre la viscosidad absoluta del medio de reacción η y la viscosidad inicial η_i) mediante transformación de la ecuación anterior en:

$$\langle k_t^{ij} \rangle = \frac{\langle k_{t,0}^{ij} \rangle}{\eta_r} \quad (\text{III.17})$$

donde $\langle k_{t,0}^{ij} \rangle$ es el valor de la constante de terminación a tiempo cero. Al mismo tiempo también se puede considerar que la constante de propagación es afectada por la viscosidad de manera similar:

$$\langle k_p \rangle = \frac{\langle k_{p,o} \rangle}{\eta_r^a} \quad (\text{III.18})$$

donde a es el exponente que indica la dependencia de k_p con la viscosidad y obviamente cuando $a = 0$ no hay influencia de la viscosidad sobre la constante de propagación.

Estas dos últimas ecuaciones en combinación con la ecuación de velocidad de reacción da lugar a:

$$-\frac{dM}{dt} = \langle k_{p,o} \rangle \left(\frac{2f k_d [I_0]}{\langle k_{t,o}^{ij} \rangle} \right)^{1/2} \eta_r^{(1/2-a)} [M] \quad (\text{III.19})$$

La viscosidad relativa puede ser correlacionada con la concentración de polímero a través de una ecuación en la forma:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_i} = \exp(b([M_o] - [M])) \quad (\text{III.20})$$

donde b es un exponente que indica la dependencia de η_r con la concentración de polímero en el medio de reacción.

Así, la ecuación III.19 se transforma en:

$$-\frac{dM}{dt} = \langle k_{p,o} \rangle \left(\frac{2f k_d [I_0]}{\langle k_{t,o}^{ij} \rangle} \right)^{1/2} [M] \exp\left(\frac{b(1-2a)([M_o] - [M])}{2}\right) \quad (\text{III.21})$$

y con $c = b(1-2a)/2$, se obtiene

$$-\frac{dM}{dt} = \langle k_{p,o} \rangle \left(\frac{2f k_d [I_0]}{\langle k_{t,o}^{ij} \rangle} \right)^{1/2} [M] \exp(c([M_o] - [M])) \quad (\text{III.22})$$

que por integración conduce a:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\langle k_{t,0}^{ij} \rangle^{1/2}}{\langle k_{p,0} \rangle} \left[\frac{\ln \frac{M_0}{M} + c(M_0 - M) + \frac{c^2(M_0^2 - M^2)}{2 \times 2!} + \frac{c^3(M_0^3 - M^3)}{3 \times 3!} + \dots}{\exp(c M_0)} \right] = \\
 & = 2 \left(\frac{2f[I_0]}{k_d} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-k_d t}{2} \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{III.23}$$

Es importante indicar que en el caso de que el valor de c fuera cero, la velocidad de polimerización sería independiente de la viscosidad del medio de reacción (incluso a muy altas concentraciones de polímero con viscosidades de varios ordenes de magnitud mayores que las de los monómeros iniciales). En otras palabras, la relación $k_p/k_t^{1/2}$ permanecería constante durante toda la reacción, para lo que sería necesario que el valor de a fuera 0,5.

Una representación gráfica de la variación del segundo término de la ecuación última frente a la concentración de monómero para la polimerización del metacrilato de metilo en bloque a 50°C se muestra en la figura III.22, así como la simulación por ordenador de los dos parámetros desconocidos c y $\langle k_{p,0} \rangle / \langle k_{t,0} \rangle^{1/2}$ que mejor ajustan los resultados experimentales. Se observa claramente que los datos experimentales se ajustan de forma excelente con la ecuación III.23 y el valor de $\langle k_{p,0} \rangle / \langle k_{t,0} \rangle^{1/2}$ así calculado es $0,036 \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2}$, aproximadamente 2,5 veces inferior al determinado a bajas conversiones sin considerar la existencia de efectos de viscosidad que modifican esencialmente la constante de velocidad de terminación (ver Tabla I.4). Con el valor calculado de $c = 0,79$ y suponiendo que no existe influencia alguna de la viscosidad del medio sobre la constante de velocidad de propagación, se obtendría un valor del parámetro $b = 1,6$, quizás excesivamente bajo para reflejar la variación de la viscosidad del medio de reacción con la conversión y, de hecho, siempre se obtienen valores superiores a tres, excepto en los casos donde los pesos moleculares son muy bajos. Por ello, creemos que también existe influencia, aunque menor, de la viscosidad del medio de reacción sobre el valor de k_p . Un hecho similar, que no ha sido explicado adecuadamente, fue observado por O'Neil y Torkelson³⁸ en la polimerización de otros monómeros, estireno especialmente, al intentar explicar las causas moleculares del efecto gel.

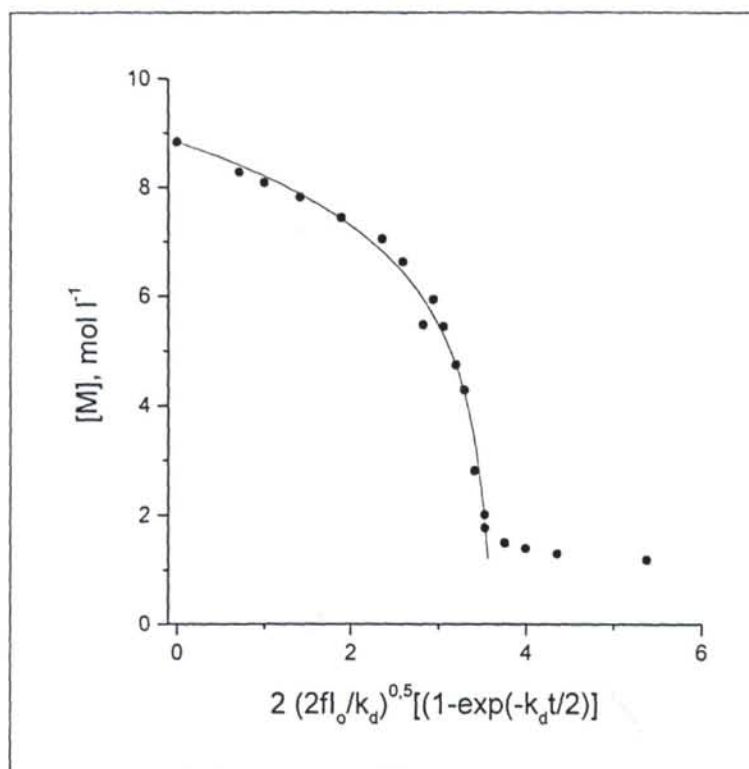


Fig. III.22. Valores experimentales y calculados mediante la ecuación III.23 de la polimerización del MMA a 50°C. (conc. AIBN = $3 \cdot 10^{-2}$ mol/l).

En el caso de los monómeros hidrofílicos AG y MAG, es obvio que las elevadas velocidades de polimerización que han sido observadas deben ser debidas a una suma de varios efectos. Los efectos polares no son importantes sobre la reactividad de monómeros convencionales y de hecho distintas investigaciones realizadas han mostrado que las constantes de velocidad permanecían invariables en las polimerizaciones de diferentes monómeros en medios con constantes dieléctricas⁵⁰⁻⁵³ variables entre 2 y 20. Sin embargo, en la polimerización de los monómeros AG y MAG y metacrilato de tetraetilenglicol, las velocidades de polimerización son mucho mayores que lo que cabría esperar a la vista de los razonamientos dados anteriormente. Estos monómeros son muy solubles en agua, y por eso se eligió el sistema agua

⁵⁰ D. A. Shipp, T. A. Smith, D. H. Solomon, G. Moad, *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*, 837.

⁵¹ K. F. O'Driscoll, M. J. Monteiro, B. Klumperman, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 515.

⁵² M. D. Zammit, T. P. Davis, G. D. Willet, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 2311.

⁵³ O. F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, *Eur. Polym. J.*, **1989**, *25*, 635.

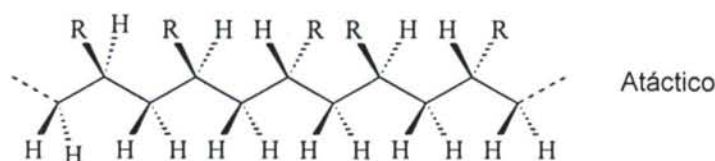
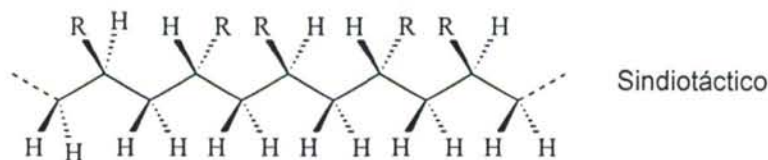
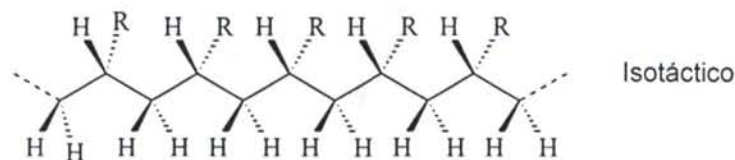
(50)/dioxano (50) para el estudio de las reacciones de polimerización. En este medio, una vez iniciada la reacción de polimerización, tanto el monómero como los radicales en crecimiento deben estar fuertemente solvatados, preferentemente por el agua, con lo cual la concentración de monómero efectiva para la reacción de propagación debería ser superior a la real. Ello traería consigo un aumento en la velocidad de reacción y, por consiguiente también un correspondiente aumento en la viscosidad del medio, con disminución de la constante de terminación y aumento de la concentración de radicales. Los dos efectos contribuirán por tanto a que la velocidad de reacción sea tan elevada en comparación a la de monómeros convencionales. Este razonamiento puede explicar el hecho observado en la polimerización del metacrilato de 2-hidroxietilo, donde la velocidad de reacción es muy inferior en dioxano (precipitación del polímero) que en etanol (buen disolvente del polímero y del monómero)² y también que en la polimerización del AG y MAG en agua sólo se podía evitar el efecto gel si las concentraciones de monómero fueran inferiores al 4%.

Lamentablemente un estudio similar al realizado para la polimerización del metacrilato de metilo en bloque o a concentraciones muy variables de monómero no ha podido ser llevado a cabo para los monómeros AG y MAG debido especialmente a su facilidad de gelificación. No obstante, creemos que el efecto de viscosidad del medio sobre la constante de terminación debe ser el factor determinante del peculiar comportamiento de los monómeros solubles en agua que han sido estudiados.

III.5. CARACTERIZACIÓN Y ESTEREOESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS.

Cuando se trata de un polímero que contiene átomos de carbono asimétricos su caracterización requiere, además de la determinación de su pureza química, de su peso molecular y de sus propiedades físicas y mecánicas, la determinación de su estereoquímica. La distribución espacial de los sustituyentes en los átomos de carbono asimétricos influye en muchas de las propiedades físicas de un determinado polímero.

Desde el punto de vista estereoestructural los homopolímeros de un solo átomo de carbono asimétrico en su unidad estructural pueden clasificarse en polímeros sindiotáticos, isotáticos y atácticos.⁵⁴ Una representación esquemática puede ser la siguiente:



Tomando como referencia el plano del papel, puede observarse que en los polímeros sindiotáticos los sustituyentes se sitúan continua y alternativamente a uno y otro lado del plano, mientras que en los isotáticos dichos sustituyentes lo hacen de forma regular con situación al mismo lado del plano. En el caso de los polímeros

⁵⁴ J.L. Koenig, "Chemical Microstructure of Polymer Chains", John Wiley and Sons, Inc. New York, 1980.

atácticos no existe una cadencia regular en la distribución estereoespacial de los sustituyentes.

La estructura química y la pureza de un polímero pueden obtenerse por diferentes métodos, siendo habitual hoy en día la utilización de métodos espectroscópicos,⁵⁴ especialmente la resonancia magnética nuclear.⁵⁵ Esta técnica también permite la determinación de los porcentajes de sindio e isotacticidad del polímero. Dependiendo de la distancia entre los carbonos asimétricos pertenecientes a dos unidades estructurales contiguas, el método es sensible a la presencia o no de diadas, triadas, pentadas, etc..⁵⁶ En general, para los polímeros vinílicos, en los cuales las distancias entre carbonos asimétricos es de dos enlaces, se han detectado pentadas e incluso heptadas mediante RMN de ^{13}C . Por el contrario, cuando la distancia entre los centros asimétricos es mayor de cinco-seis enlaces, en la práctica, puede ocurrir que ni tan siquiera se detecten diadas. Como se ha dicho anteriormente, la tacticidad condiciona muchas de las propiedades físicas de un polímero. Así por ejemplo, los polímeros iso o sindiotácticos son habitualmente cristalinos, mientras que los atácticos son siempre amorfos. Es muy conveniente, por tanto, determinar de una forma cuantitativa al menos la fracción molar de isotacticidad o sindiotacticidad de un polímero.

Caracterización de los polímeros.

El poli[metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PMCGA) y el poli[acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PACGA), polímeros derivados del MCGA y del ACGA respectivamente, fueron aislados del medio de reacción mediante varias precipitaciones en hexano. Por su parte, el polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PMAG) y el poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PAG) fueron precipitados en acetona; estos mismos polímeros fueron también preparados mediante hidrólisis en medio ácido de los correspondientes polímeros cetálicos PMCGA y PACGA, obteniéndose los compuestos hidroxilados con un grado de sustitución superior al 99% y, lógicamente, con estereoestructura idéntica a la de sus polímeros de partida. La caracterización de los productos purificados fue efectuada por espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C . Las figuras III.23-III.34 muestran los correspondientes espectros así como la asignación de las distintas señales de resonancia que aparecen.

⁵⁵ F.A. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", 2nd ed., Academic Press, London, 1988.

⁵⁶ K.J. Iving, *J. Polym.Sci., Polym. Symp.*, 1978, 62, 89.

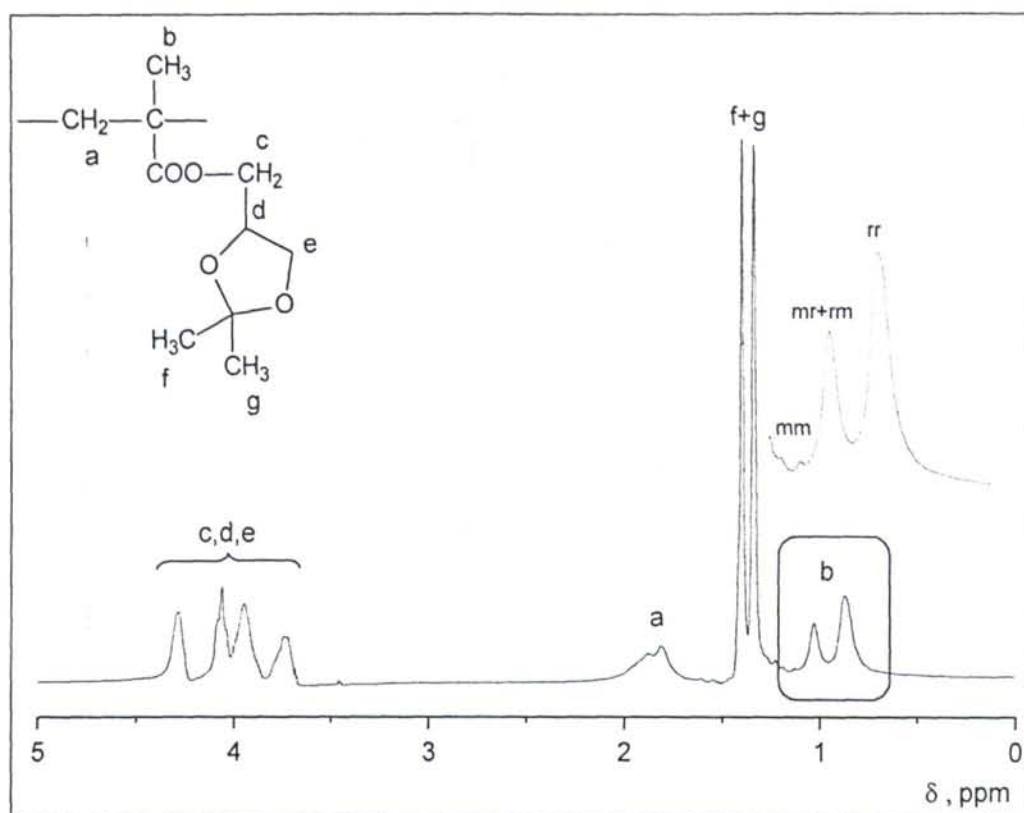


Fig. III.23. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) del poli[metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PMCGA).

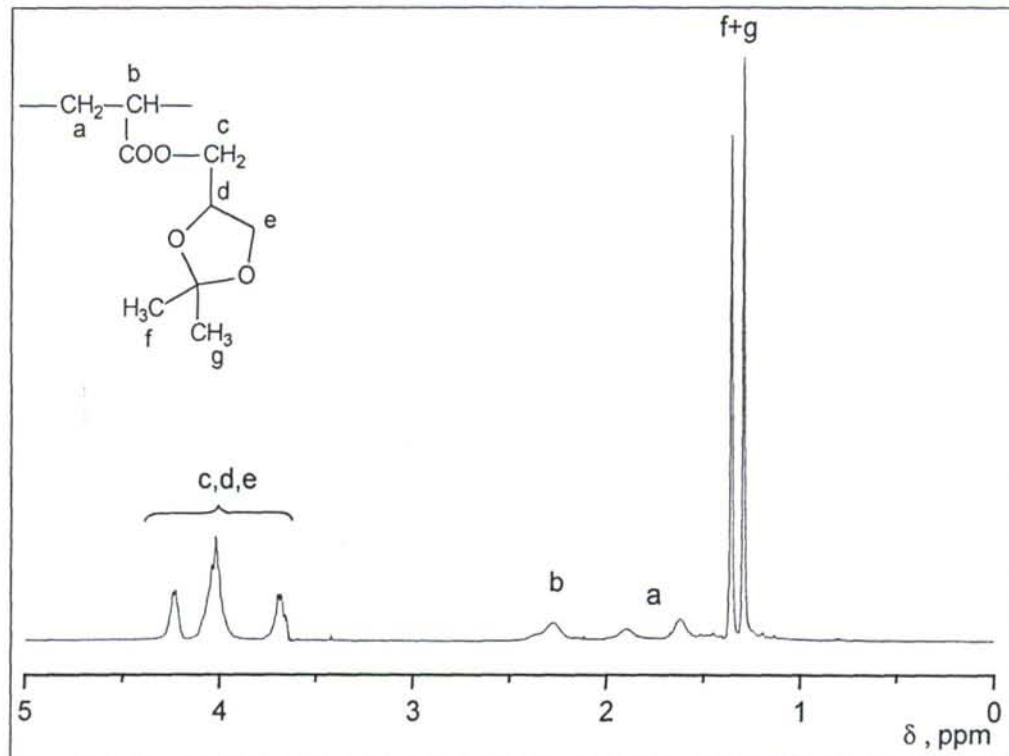


Fig. III.24. Espectro de ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) del poli[acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PACGA).

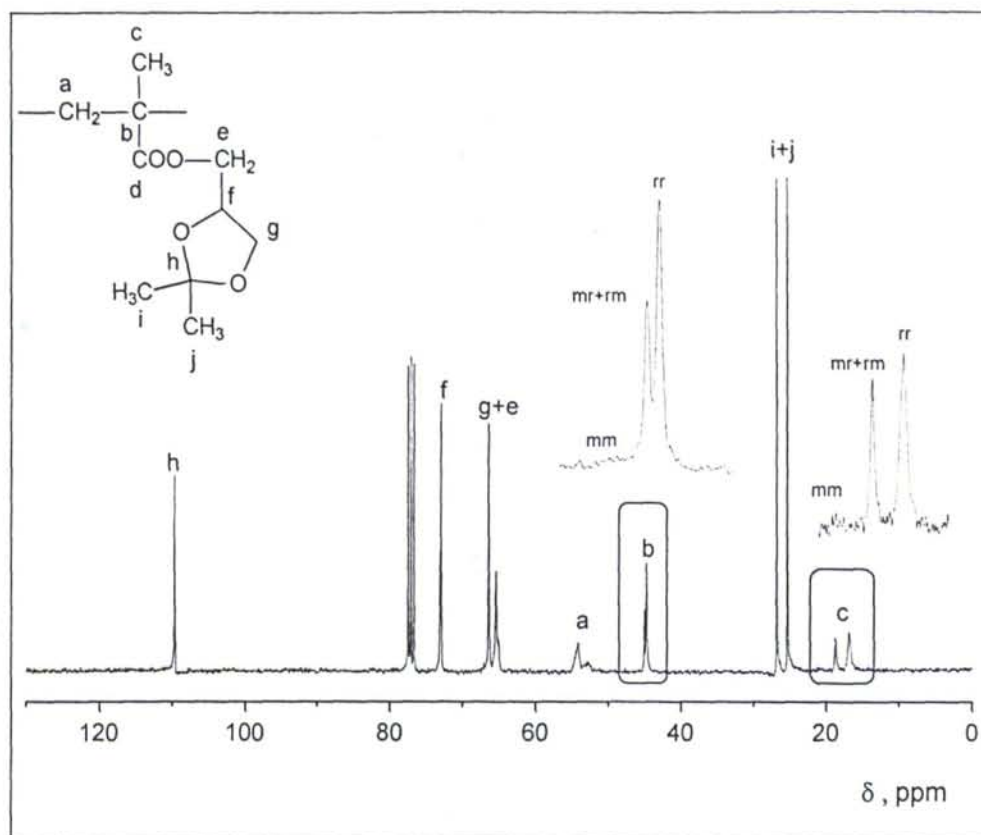


Fig. III.25. Espectro de ^{13}C -RMN (75,4 MHz, CDCl_3) del poli[metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PMCGA). (No se ha incluido la zona del grupo carbonilo).

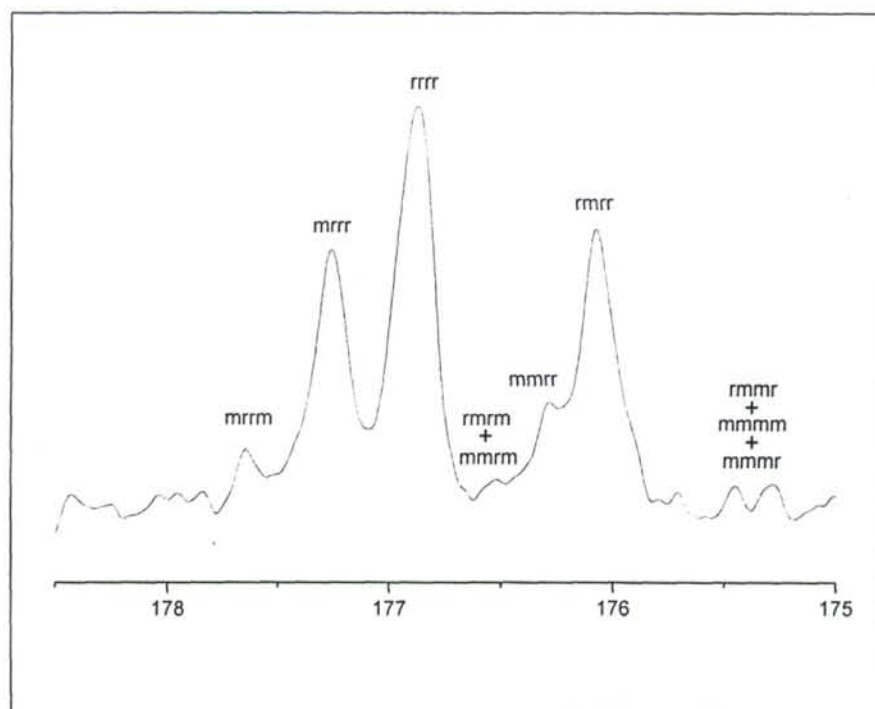


Fig. III.26. Señales de resonancia correspondientes al grupo carbonilo en el espectro ^{13}C -RMN (75,4 MHz, CDCl_3) del poli[metacrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PMCGA).

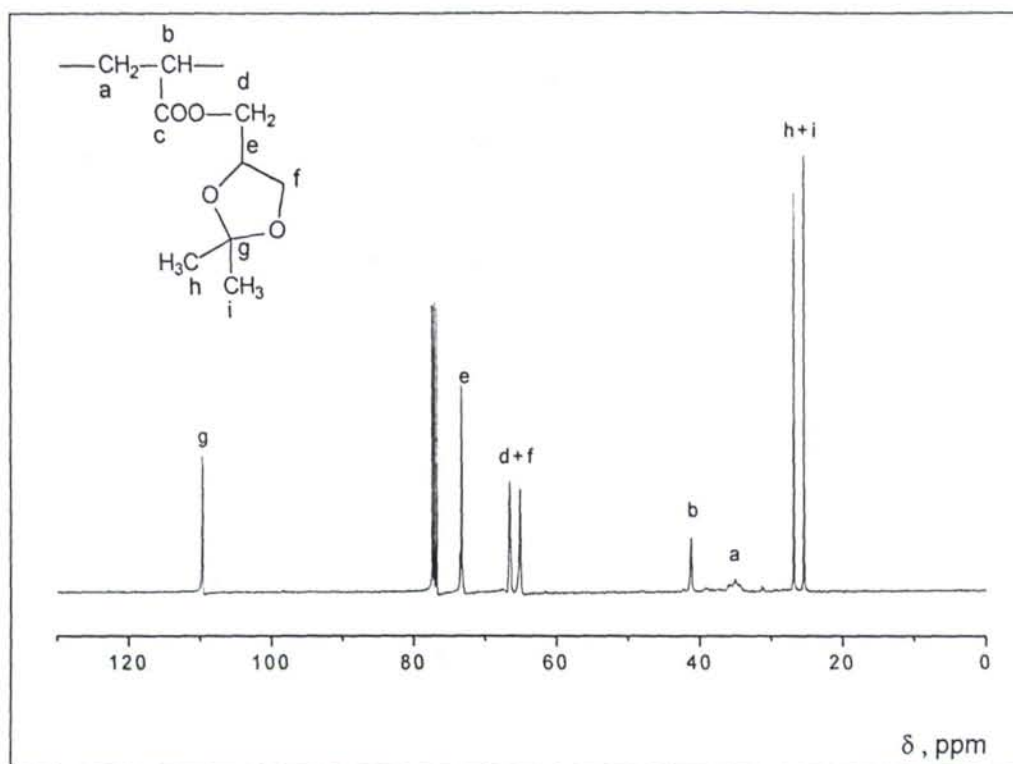


Fig. III.27. Espectro de ^{13}C -RMN (100,6 MHz, CDCl_3) del poli[acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PACGA). (No se ha incluido la zona del grupo carbonilo).

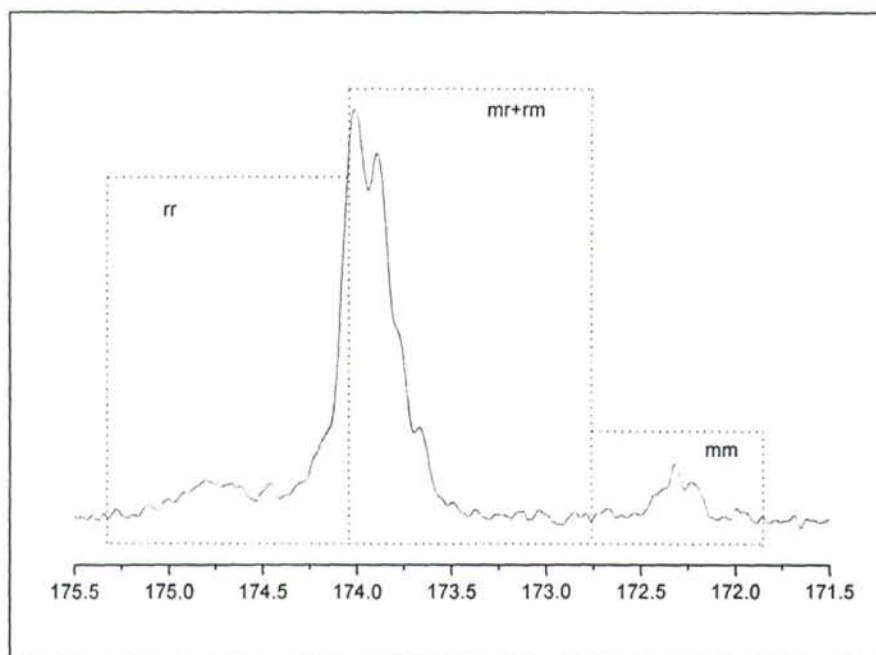
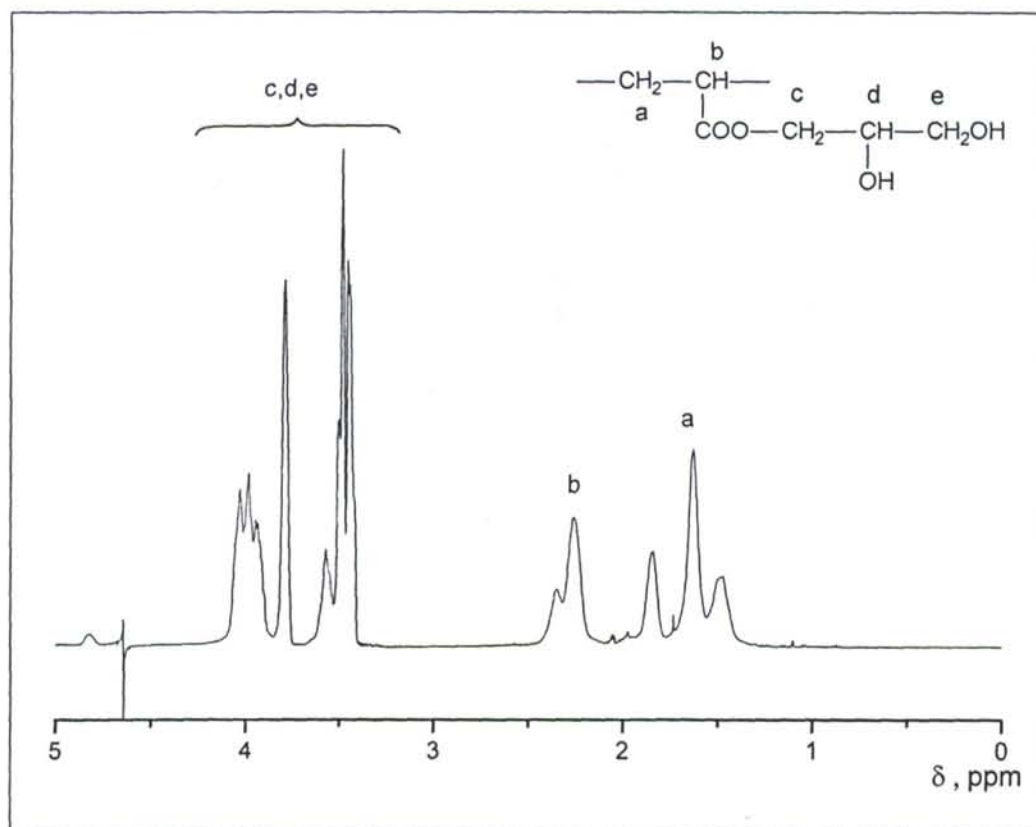
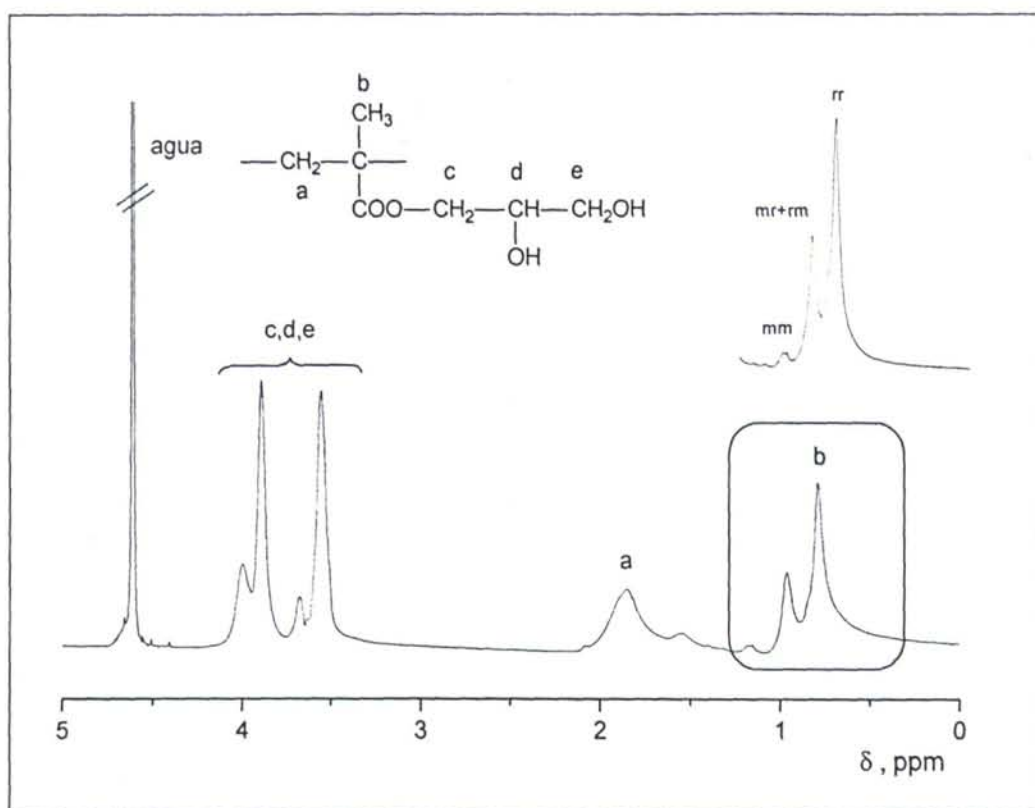


Fig. III.28. Señales de resonancia correspondientes al grupo carbonilo en el espectro ^{13}C -RMN (100,6 MHz, CDCl_3) del poli[acrilato de (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (PACGA).



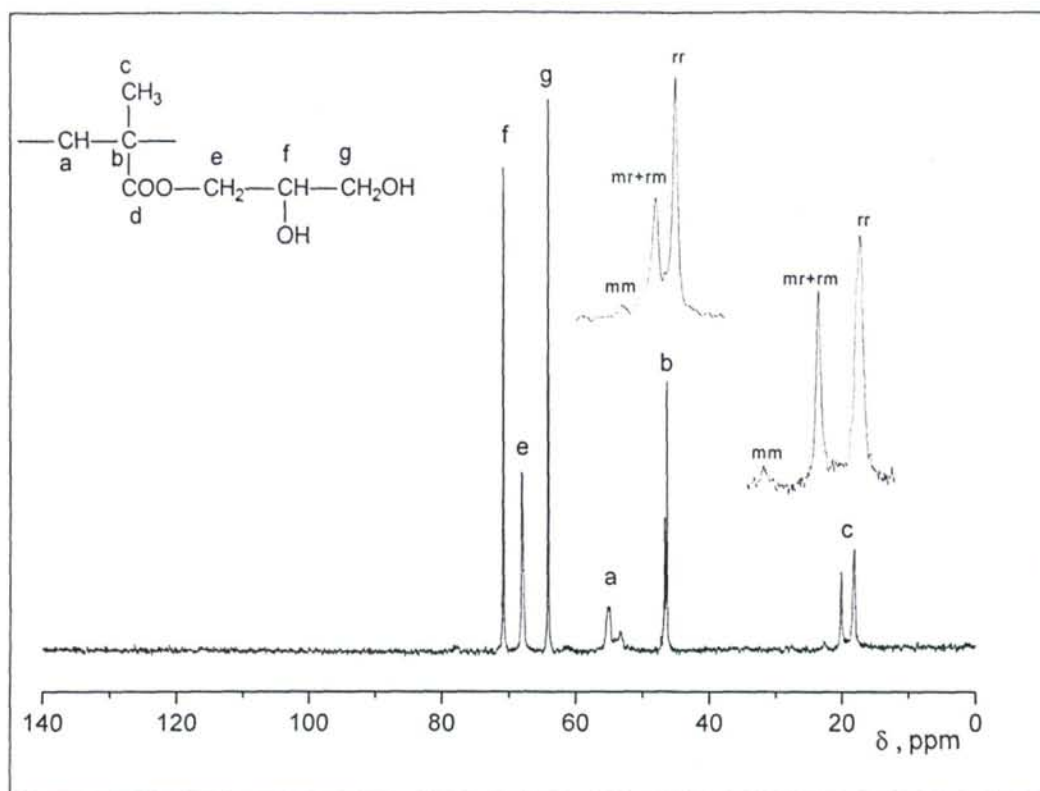


Fig. III.31. Espectro de ^{13}C -RMN (75,4 MHz, D₂O) del polimetacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (PMAG). (No se ha incluido la zona del grupo carbonilo).

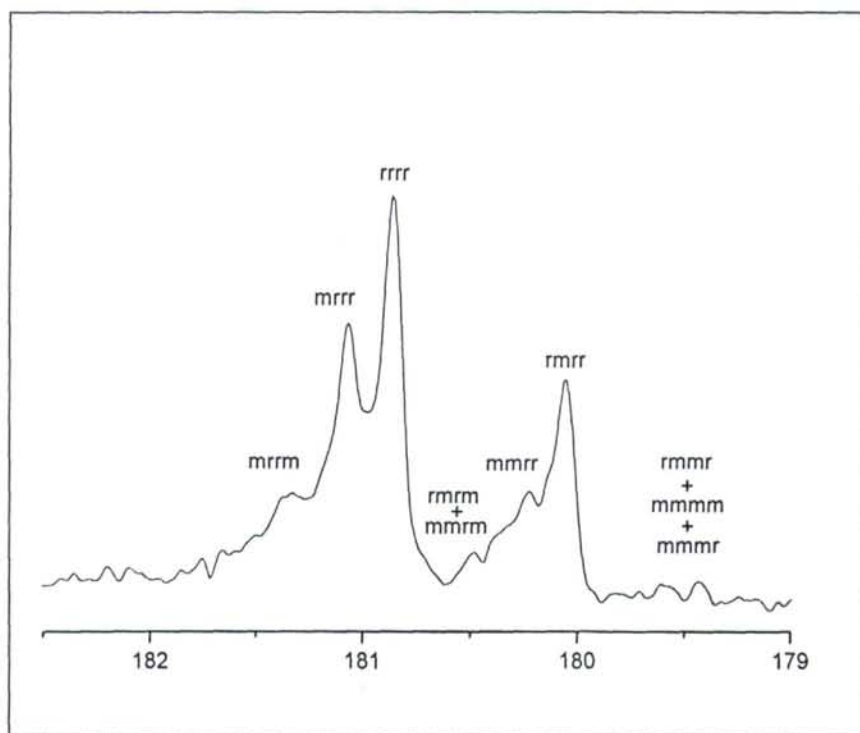


Fig. III.32. Señales de resonancia correspondientes al grupo carbonilo en el espectro ^{13}C -RMN (75,4 MHz, D₂O) del polimetacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (PMAG).

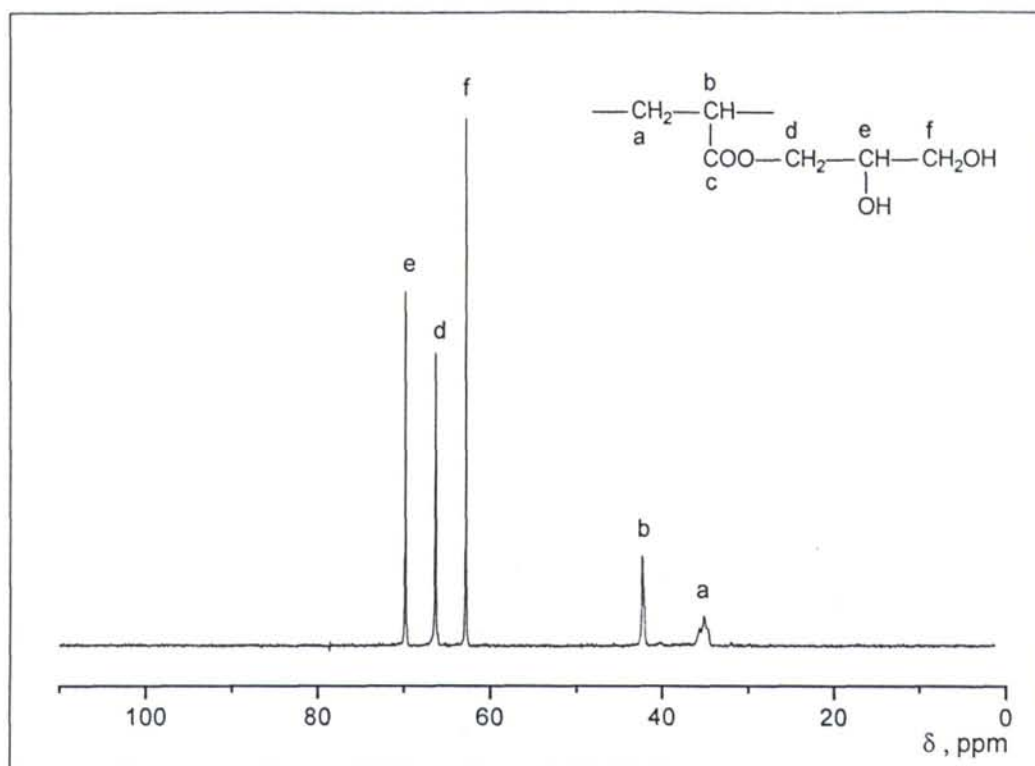


Fig. III.33. Espectro de ^{13}C -RMN (125,7 MHz, D_2O) del poliacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (PAG). (No se ha incluido la zona del grupo carbonilo).

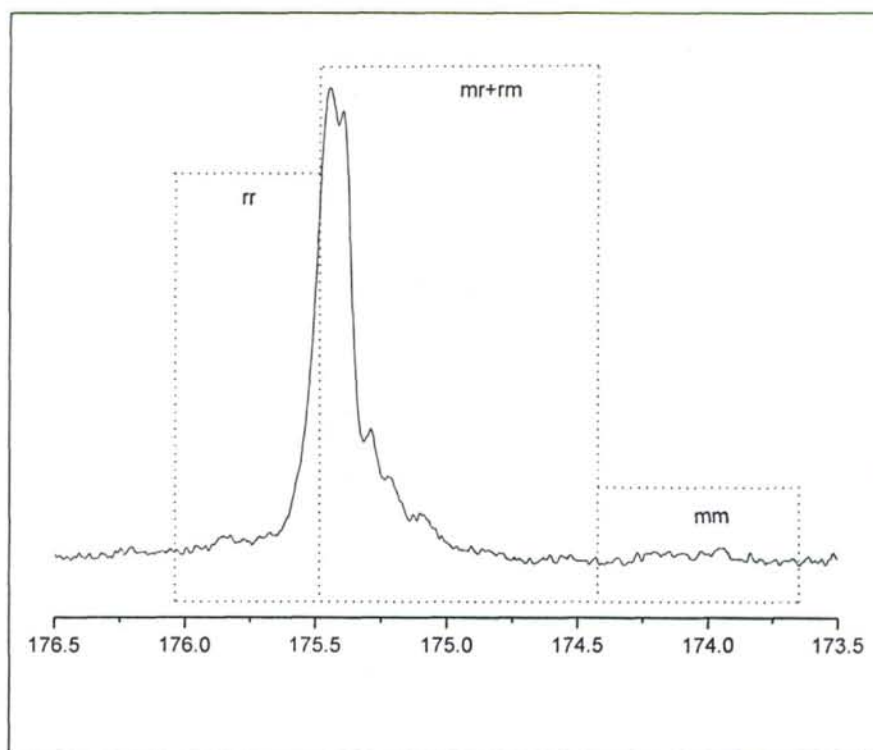


Fig. III.34. Señales de resonancia correspondientes al grupo carbonilo en el espectro ^{13}C -RMN (125,7 MHz, D_2O) del poliacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo (PAG).

Estereoestructura de los polímeros.

La tacticidad de los polímeros fue determinada por espectroscopía⁵⁷ de RMN de ¹³C. Esta propiedad es más difícil de medir en los polímeros acrílicos que en los polímeros metacrílicos debido a que los desplazamientos químicos de los carbonos y protones están menos influenciados por la configuración estereoquímica de las unidades vecinas.⁵⁸⁻⁶¹ En este sentido, sólo los carbonos carbonílicos de la cadena lateral y los metínicos de la cadena principal presentan diferentes señales de resonancia indicando un efecto de tacticidad. Particularmente, las señales de resonancia correspondientes a los carbonos carbonílicos muestran un espectro complicado con solapamiento de todas las señales como puede verse en los espectros representados en las figuras III.28 y III.34 correspondientes al PACGA y al PAG respectivamente, en la zona del carbonilo (172-176 ppm aprox.). En estas figuras también se indican las asignaciones de las señales de resonancia.⁶² Sin embargo se pudo calcular la tacticidad de los polímeros separando las distintas señales por deconvolución de los diferentes picos, obteniéndose valores para las fracciones molares de diadas isotácticas de $0,36 \pm 0,03$ para el PACGA y $0,39 \pm 0,03$ para el PAG.

En el caso de los polímeros metacrílicos la configuración estereoquímica resulta más fácil de estudiar que en los acrílicos puesto que los espectros de resonancia ofrecen mucha información al presentar la mayor parte de los carbonos y protones distintas señales de resonancia debidas a la tacticidad, pudiéndose detectar triadas y pentadas.

En el PMCGA se observan desdoblamientos claros en el carbono cuaternario de la cadena principal, en el α -CH₃ y en el carbono carbonílico. En la figura III.25 se representa el espectro desacoplado de ¹³C y las ampliaciones correspondientes al carbono cuaternario y al α -CH₃. Tres señales de resonancia aparecen para cada uno de estos carbonos que han sido asignadas a triadas iso (mm), hetero (mr+rm) y sindiotácticas (rr) en orden creciente de campo, con desplazamientos químicos en el carbono cuaternario de la cadena principal de 45,16 , 44,96 y 44,67 ppm, en el α -CH₃: 19,11 , 18,69 y 16,78 ppm. También ahora se han determinado las fracciones molares de

⁵⁷ F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, London, 1972.

⁵⁸ A. Spyros y P. Dais, *Macromolecules*, 1992, 25, 1062.

⁵⁹ I. Goñi, M. Gurruchaga, M. Valero y G. M. Guzmán, *Polymer*, 1993, 34, 1780.

⁶⁰ M. Suchopárek y J. Spevacek, *Polymer*, 1994, 35, 3389.

⁶¹ J. Spevacek, M. Suchopárek y S. Al-Alawi, *Polymer*, 1995, 36, 4125.

⁶² Q.T. Pham, R. Petiaud, H. Waton, M.L. Llauro, "Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers", Vol. 2; Wiley, New York, 1984.

las correspondientes diadas y triadas por deconvolución e integración de los distintos picos. Estos valores aparecen recogidos en la tabla III.6.

En la figura III.26 se muestra la ampliación del espectro de ^{13}C en la zona del carbonilo para este polímero. Se puede observar una mayor sensibilidad a la estereoquímica de este carbono y, de acuerdo con lo indicado para otros polímeros metacrílicos,⁶³⁻⁶⁵ las señales han sido asignadas a las diferentes pentadas tácticas como se muestra en la misma figura. En la segunda columna de la tabla III.8 aparecen los desplazamientos químicos para las distintas pentadas. Teniendo en cuenta que:

| | |
|--|-----------------------------|
| $\text{mmmm} + \text{mmmr} + \text{rmmr} = \text{mm}$ | triada isotáctica |
| $\text{rmm} + \text{mmrm} + \text{mmrr} + \text{rmrr} = \text{mr} + \text{rm}$ | triada heterotáctica |
| $\text{mrrm} + \text{mrrr} + \text{rrrr} = \text{rr}$ | triada sindiotáctica |
| $\text{mm} + \frac{1}{2} \text{mr} = \text{m}$ | diada isotáctica |
| $\text{rr} + \frac{1}{2} \text{mr} = \text{r}$ | diada sindiotáctica |

se han calculado las fracciones molares de diadas y triadas, pudiendo observarse que estos valores son muy similares a los determinados utilizando las señales de los otros carbonos. Con todos estos resultados se han determinado los valores promedio de las fracciones molares de diadas y triadas (iso y sindiotácticas), resultando un porcentaje de sindiotacticidad del 83%, como se indica en la tabla III.6. En la última fila de esta tabla se recogen los valores, calculados considerando una distribución de Bernouilli,⁶⁶ observándose muy poca diferencia entre los valores experimentales y los calculados. En consecuencia puede afirmarse que la adición de nuevas unidades monoméricas a la cadena en crecimiento se produce siguiendo una distribución de este tipo.

Para estudiar la configuración estereoquímica del PMAG se ha seguido el mismo procedimiento que en el polímero anterior. Los carbonos que presentan mayor número de señales en el espectro de ^{13}C y que permiten el estudio de la tacticidad son igualmente el carbono cuaternario de la cadena principal, el $\alpha\text{-CH}_3$, y el carbono carbonílico. La ampliación de estas señales se muestra en las figuras III.31 y III.32. El desdoblamiento de las señales en tres picos permite la asignación de las triadas iso, hetero y sindiotácticas en orden creciente de campo, apareciendo a 47,21 , 46,62 y 46,30

⁶³ I.R. Peat, W.F. Reynolds, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *24*, 1539.

⁶⁴ F.C. Schilling, F.A. Bovey, M.D. Brunch, S.A. Kozlowski, *Macromolecules*, **1985**, *18*, 1418.

⁶⁵ Q.T. Pham, R. Petiaud, H. Waton, M.L. Llauro, "Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers", Vol. 3; Wiley, New York, **1984**.

⁶⁶ K.C. Ramey, N.S.B. Rey, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1967**, *1*, 263.

ppm respectivamente para el carbono cuaternario y a 22,66 , 20,07 y 19,09 ppm para el α -CH₃.

En la figura III.32 se muestra una ampliación del espectro de ¹³C correspondiente a la zona del carbonilo de este polímero. Al igual que en el caso anterior, el carbonilo presenta distintas señales de resonancia que han sido asignadas a las diferentes pentadas como se indica en la misma figura,⁶⁵ mostrándose los correspondientes desplazamientos químicos en la tercera columna de la tabla III.8.

Calculadas las fracciones molares de las triadas iso, hetero y sindiotáctica así como de las diadas meso y racémica (tabla III.7), los valores promedio indican que este polímero posee un alto grado de sindiotacticidad (80%). En esta misma tabla se recogen los valores calculados considerando una distribución de Bernouilli y al igual que el PMCGA se puede observar que los valores son muy aproximados a los experimentales, pudiéndose afirmar que la estereoestructura de este polímero cumple los requisitos necesarios de aquella distribución estadística.

El efecto de la tacticidad se observa también en los espectros^{64,65} de ¹H para estos dos polímeros, donde la resonancia de los protones α -CH₃ da lugar a tres señales que aparecen a 1,12 , 1,03 y 0,87 ppm para el PMCGA (figura III.23) y a 1,18 , 0,96 y 0,79 ppm para el PMAG (figura III.29), correspondiéndose con las triadas iso, hetero y sindiotácticas. Los valores de las fracciones molares de las distintas diadas y triadas se encuentran recogidos en las tablas III.6 y III.7.

Tabla III.6. Fracciones molares de triadas y diadas tácticas en el PMCGA, determinadas a partir de distintas señales de resonancia.

| Carbono | diadas | | triadas | | |
|--|-------------------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|
| | m | r | mm | mr+rm | rr |
| -CO- | 0,19 ₇ | 0,80 ₃ | 0,039 | 0,31 ₇ | 0,64 ₄ |
| - $\dot{\text{C}}$ - | 0,15 ₂ | 0,84 ₈ | 0,005 | 0,29 ₄ | 0,70 ₁ |
| α -CH ₃ (¹³ C) | 0,15 ₉ | 0,84 ₁ | 0,005 | 0,30 ₉ | 0,68 ₆ |
| α -CH ₃ (¹ H) | 0,15 ₇ | 0,84 ₃ | 0,008 | 0,29 ₈ | 0,69 ₄ |
| Promedio | 0,16 ₆ | 0,83 ₄ | 0,014 | 0,30 ₄ | 0,68 ₂ |
| Calculada | 0,16 ₆ | 0,83 ₄ | 0,027 | 0,27 ₇ | 0,69 ₆ |

Tabla III.7. Fracciones molares de triadas y diadas tácticas en el PMAG, determinadas a partir de distintas señales de resonancia.

| Carbono | diadas | | triadas | | |
|---|-------------------|-------------------|---------|-------------------|-------------------|
| | m | r | mm | mr+rm | rr |
| -CO- | 0,21 ₁ | 0,78 ₉ | 0,096 | 0,22 ₉ | 0,67 ₅ |
| $\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$ | 0,23 ₁ | 0,76 ₉ | 0,013 | 0,43 ₇ | 0,55 ₀ |
| $\alpha\text{-CH}_3 (^{13}\text{C})$ | 0,18 ₆ | 0,81 ₄ | 0,034 | 0,30 ₃ | 0,66 ₃ |
| $\alpha\text{-CH}_3 (^1\text{H})$ | 0,16 ₉ | 0,83 ₁ | 0,011 | 0,31 ₆ | 0,67 ₃ |
| Promedio | 0,19 ₉ | 0,80 ₁ | 0,038 | 0,32 ₁ | 0,64 ₁ |
| Calculada | 0,19 ₉ | 0,80 ₁ | 0,039 | 0,31 ₉ | 0,64 ₂ |

Tabla III.8. Asignación de los desplazamientos químicos (δ , ppm) de los carbonos carbonílicos del PMCGA y PMAG a las correspondientes pentadas tácticas.

| pentadas | PMCGA | PMAG |
|----------|--------|--------|
| mrrm | 177,64 | 171,32 |
| mrrr | 177,25 | 181,04 |
| rrrr | 176,85 | 180,84 |
| rmmr | 176,51 | 180,46 |
| mmrm | | |
| mmrr | 176,26 | 180,21 |
| rmrr | 176,06 | 180,04 |
| mmmm | | |
| mmmr | 175,43 | 179,60 |
| rmmr | | |

Temperaturas de transición vítrea de los polímeros.

En los polímeros acrílicos y metacrílicos la temperatura de transición vítrea (T_g) se ve influenciada, fundamentalmente, por la flexibilidad de cadena considerada aisladamente, las interacciones entre cadenas y la configuración estereoquímica. Todos los aspectos que modifican estas características, tales como la incorporación de estructuras rígidas,⁶⁷ la presencia de sustituyentes o ramas laterales en la cadena principal, la presencia de enlaces entre cadenas por entrecruzamiento,⁶⁸ la plastificación, etc., dan lugar a variaciones en la T_g . Los polimetacrilatos son polímeros con valores de T_g mayores que los correspondientes acrilatos debido a que la sustitución del α -hidrógeno de la cadena principal por un grupo metilo disminuye la libertad de rotación y el movimiento molecular.

En general, dentro de los polímeros estereoregulares, los polímeros isotácticos presentan los valores de T_g más bajos, pudiendo haber diferencias de más de 100°C para el mismo polímero dependiendo de la tacticidad,⁶⁹ como ocurre en el caso del poli(metacrilato de metilo), en el que el valor de la T_g en el polímero isotáctico es de 43°C mientras que en el sindiotáctico es de 160°C.

La T_g está relacionada con la estructura química de los polímeros⁷⁰ Cuando se aumenta la longitud de la cadena lateral la T_g del polímero disminuye, ello es debido a que la introducción de grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ facilita la rotación de la cadena aumentando la flexibilidad. Así, por ejemplo, el poli(metacrilato de metilo) es un material duro, transparente y resistente y tiene una T_g (105°C) mayor que la del poli(metacrilato de etilo) (65°C), y a su vez, mayor que la del poli(metacrilato de butilo) (20°C) siendo éstos considerablemente más blandos, pero aún no son pegajosos. Cuando la longitud del éster se incrementa más, la T_g sigue disminuyendo y los polímeros se van haciendo cada vez más pegajosos comportándose el poli(metacrilato de n-hexilo) ($T_g = -5^\circ\text{C}$) casi como un caucho. Si se continúa aumentando la longitud de la cadena alcohólica puede llegar a producirse la cristalización de la cadena lateral, dando lugar a polímeros quebradizos.

En la serie de poliacrilatos, el poli(acrilato de metilo) ($T_g = 6^\circ\text{C}$) casi no tiene pegajosidad a temperatura ambiente y es moderadamente duro; sin embargo el poli(acrilato de etilo) ($T_g = -24^\circ\text{C}$) y el de butilo ($T_g = -55^\circ\text{C}$) presentan temperaturas de

⁶⁷ L. Gargallo, M. Russo, *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 2735.

⁶⁸ A.S. Shefer, M. Gottlieb, *Macromolecules*, **1992**, 25, 4036.

⁶⁹ Y.K. Sung, D.E. Gregoris, G.A. Russell, J.D. Andrade, *Polymer*, **1978**, 19(11), 1362.

⁷⁰ "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., J. Wiley and Sons, **1985**.

transición más bajas, siendo más blandos, más extensibles y mucho más pegajosos. En la figura III.35 se refleja la disminución de la temperatura de transición vítrea en la serie de polimetacrilatos y poliacrilatos de alquilo⁷¹ al aumentar el número de carbonos del grupo alquilo.

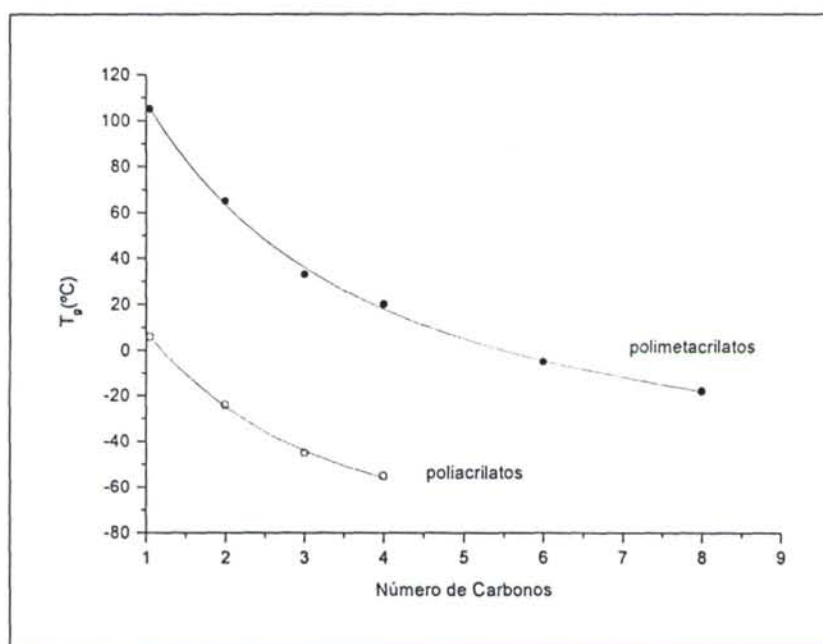


Fig. III.35. Transiciones vítreas en la serie de polimetacrilatos y poliacrilatos en función del número de carbonos de la cadena lateral.

La ramificación de la cadena alcohólica ejerce también gran influencia ya que el incremento del impedimento estérico del éster, dentro de una serie de isómeros, disminuye la movilidad de la cadena polimérica, la flexibilidad y la rotación libre a lo largo de la cadena principal apareciendo la transición vítrea a temperaturas más altas.⁷⁰⁻
⁷² De esta forma, la T_g del poli(metacrilato de isopropilo) (81°C) es mayor que la del poli(metacrilato de n-propilo) (33°C); y dentro de los isómeros butílicos, el que tiene la cadena lateral con mayor impedimento estérico es el poli(metacrilato de t-butilo) con una T_g de 107°C, muy parecida a la del poli(metacrilato de metilo), mientras que el poli(metacrilato de n-butilo) (con la cadena más flexible) presenta una T_g de 20°C. Un mayor incremento en la rigidez y en el tamaño de la cadena lateral aumentará todavía más la T_g pudiendo llegar a valores de 107°C como es el caso del poli(metacrilato de

⁷¹ S. Krause, J.J. Gormley, N. Roman, N. Roman, J.A. Shetter, W.H. Watanabe, *J. Polym. Sci.*, 1965, A3, 3573.

⁷² "Polymer Handbook", 5nd Ed. (Eds. J. Brandrup, E.H. Immergut), Wiley, New York, 1998.

isobornilo). En el caso de los poliacrilatos, el poli(acrilato de n-butilo) ($T_g = -55^\circ\text{C}$) es un elastómero blando mientras que el poli(acrilato de isobutilo) ($T_g = -43^\circ\text{C}$) es más duro a temperatura ambiente y el poli(acrilato de butilo terciario) ($T_g = 43^\circ\text{C}$) es casi un sólido rígido. Las interacciones entre cadenas modifican la posibilidad de rotación alrededor de los enlaces, así tanto las fuerzas intermoleculares de polarización, inducción y dispersión, como enlaces tipo puente de hidrógeno, dan lugar a cambios de movilidad en la cadena polimérica. El aumento de energía cohesiva y la introducción de grupos polares en la cadena lateral aumenta la temperatura de transición vítrea. Compuestos no polares como el poli(acrilato de propilo) ($T_g = -45^\circ\text{C}$) tienen transiciones vítreas mucho más bajas que compuestos fuertemente polares como el poliacrilonitrilo (104°C). En el caso de los polimetacrilatos puede compararse el poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)^{3,69} con el poli(metacrilato de propilo),⁷² donde la sustitución de un grupo metilo por otro prácticamente igual de voluminoso pero polar, como es el hidroxilo, provoca un aumento de la T_g de 50°C . La temperatura de transición vítrea también se ve incrementada con respecto al poli(metacrilato de etilo) donde la introducción de un grupo polar origina un aumento de aproximadamente 20°C .

Los valores de las temperaturas de transición vítreas de los polímeros sintetizados fueron determinados por calorimetría diferencial utilizando un calorímetro Perkin Elmer modelo DSC8 a una velocidad de barrido de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; previamente se hacía un calentamiento inicial de las muestras hasta aproximadamente 20°C por encima de la transición para que el contacto térmico de la muestra fuera el adecuado y seguidamente se efectuaban dos registros, uno en enfriamiento y otro en calentamiento.

Los resultados obtenidos fueron similares en ambos procesos y aparecen en la tabla III.9. En la figura III.36 se muestran también las gráficas calorimétricas experimentales para los dos poliacrilatos.

Un simple análisis de los resultados obtenidos muestra que las temperaturas de transición vítreas de los dos poliacrilatos son, como es lógico, inferiores a las de los polimetacrilatos con diferencias comprendidas entre 70 y 80°C . El impedimento estérico originado por la presencia de un grupo metilo en posición α respecto al carbono más sustituido de la espina dorsal tiene un efecto mucho más importante que el grupo voluminoso cíclico de la cadena lateral en el PMCGA, que actúa realmente como un plastificante al bajar la T_g del polímero aproximadamente 30 – 40°C con respecto a la del polimetacrilato de metilo. Esa diferencia es sólo de algunos grados para el PACGA en relación con el poliacrilato de metilo.

En los polímeros hidrofílicos se produce un incremento notable de las T_g en comparación a las de sus homólogos de la serie de polimetacrilatos de alquilo, debido a las interacciones intermoleculares entre los grupos polares existentes. Estas interacciones se manifiestan claramente si comparamos los polímeros hidrofóbicos con los hidrofílicos, observándose que los valores de las T_g para el PAG y el PMAG son varios grados mayores que los determinados en el PACGA y PMCGA, y ello a pesar del mayor volumen del sustituyente en el ester. Por tanto, podemos afirmar que en lo referente a temperaturas de transición vítreas, las interacciones intermoleculares a través de enlaces de hidrógeno desempeñan un papel mucho más importante que los efectos estéricos.

Tabla III.9. Valores de la T_g obtenidos para el PMCGA, PACGA, PMAG y PAG.

| Polímero | T_g^* , °C | T_g^* , °C | Polímero |
|----------|--------------|--------------|----------|
| PMCGA | 64 | -3 | PACGA |
| PMAG | 89 | 6 | PAG |

* T_g medida en el onset; velocidad de calentamiento 10°C/min.

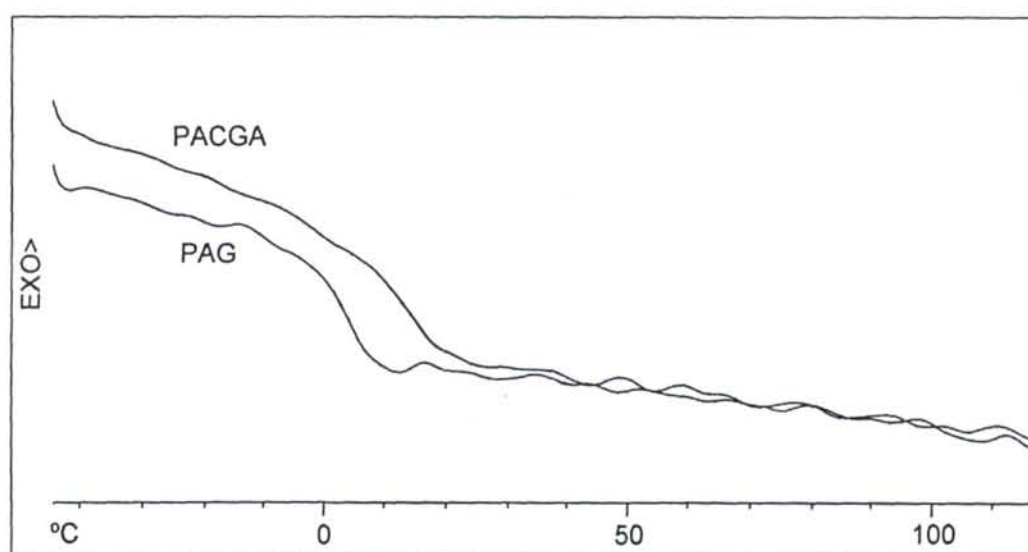


Fig. III.. DSC del PAG y PACGA.

IV. DINÁMICA Y EQUILIBRIO DE HINCHAMIENTO EN
HIDROGELES DE POLIACRILATO Y POLIMETACRILATO
DE 2,3 - DIHIDROXIPROPILO. ESTUDIOS DE DIFUSIÓN DE
OXÍGENO EN POLIACRILATO DE 2,3-DIHIDROXIPROPILO
Y EN SUS HIDROGELES.

IV.1. ESTUDIO DEL HINCHAMIENTO DE HIDROGELES POLÍMEROS

IV.1.1. Introducción.

La importancia de los polímeros hidrofílicos e hidrosolubles, así como de las redes poliméricas preparadas con estos polímeros (hidrogeles) es bien conocida. Los compuestos hidrofílicos son especialmente útiles para muchas aplicaciones científicas, biomédicas y farmacéuticas, tales como lentes de contacto, materiales dentales, lentes ópticas, materiales para el encapsulado de células y para el suministro controlado de medicamentos,¹⁻⁵ etc.. Los polímeros solubles en agua son de gran interés para la preparación de geles superabsorbentes con aplicaciones en agricultura y medicina.⁶⁻¹⁰ Muchos trabajos han sido realizados sobre las propiedades de diferentes polímeros con grupos hidrofílicos presentes en la cadena principal (polióxidos especialmente) o más generalmente en la cadena lateral (polímeros derivados de monómeros vinílicos y acrílicos especialmente), aunque la mayor parte de ellos fueron realizados con polímeros preparados a partir de monómeros comerciales de gran pureza. Es por tanto de gran interés continuar con estos estudios y al mismo tiempo extenderlos a nuevos polímeros con el fin de obtener un mejor conocimiento sobre la relación entre estructura y propiedades en hidrogeles.

En este Capítulo se describen en profundidad las investigaciones realizadas sobre las principales propiedades de hidrogeles derivados del acrilato de 2,3-dihidroxipropilo y metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, dos monómeros importantes, empleados comercialmente en diferentes aplicaciones, especialmente en lentes de contacto y aplicaciones biomédicas.⁷⁻¹²

La absorción de un penetrante en polímeros entrecruzados ha sido ampliamente investigada en los últimos treinta años y, como resultado de estas investigaciones, se ha llegado a un gran nivel de conocimiento sobre los principales mecanismos que

¹ W. Timmer, *Chem. Technol.*, **1979**, 9, 175.

² R. P. Kusi y D.T. Turner, *J. Dent. Res.*, **1974**, 53, 948.

³ N. A. Peppas y J. H. Moynihan, en "*Hydrogels in Medicine and Pharmacy*", Vol.2, ed. N. A. Peppas, CRC Press, Boca Raton, Fl. **1987**.

⁴ H. Ozawa, S. Kunitomo y S. Tanzawa, *Biomaterials*, **1979**, 170, 170.

⁵ H. Okubo, K. Yoshida, I. Kaetsu, *Int. Appl. Rad. Iso.*, **1988**, 107, 143.

⁶ M. V. Sefton y W. T. K. Stevenson, *Adv. Polym. Sci.*, **1988**, 107, 143.

⁷ N.A Peppas y A. R. Kare, *Adv. Drug Deliv. Res.*, **1993**, 11, 1.

⁸ H.B Hopfenberg y K.C, Chu, *Polym. Eng. Sci.*, **1978**, 18, 1186.

⁹ P. Colombo, *Adv. Drug Deliv. Res.*, **1993**, 11, 337.

¹⁰ C. S. Brazel y N.A Peppas, *Polymer*, **1999**, 40, 3383.

¹¹ E. Brynda, M. Houska, S. Novikova y N. B. Pedrova, *Biomaterials*, **1987**, 8(1), 57.

¹² J.F. Künzler, J.A.McGee, "*Contact lens materials*", Chemistry & Industry, **1995**.

gobiernan el transporte a través de estos materiales. En muchos hidrogeles - polímeros entrecruzados que han sido estudiados por experimentar un importante aumento dimensional en presencia de agua - el cambio de dimensiones en un medio acuoso se manifiesta como un hinchamiento isotrópico, cuya dinámica se ajusta normalmente al modelo de difusión de Fick, si bien para muchos sistemas polímero-penetrante, se han observado desviaciones respecto del comportamiento descrito por este modelo.¹³⁻¹⁶

Sin embargo, al igual que ocurría en el estudio de la polimerización radical de los monómeros hidrofílicos, no es muy abundante el número de trabajos donde se aborda en detalle el análisis de las principales propiedades de los hidrogeles formados con estructuras macromoleculares en que intervienen los polímeros obtenidos con estos monómeros. Por esta razón hemos creído necesario realizar el estudio de las propiedades dinámicas y en equilibrio del hinchamiento en agua de geles puros obtenidos por entrecruzamiento de estos monómeros con 1,3-dimetacrilato de glicerina (DMG), un monómero tetrafuncional sintetizado por nosotros. A continuación analizaremos los procedimientos de preparación de las redes (geles) y los métodos de medida del hinchamiento en agua. Finalmente se realizará la discusión de los resultados obtenidos.

IV.1.2. Parte experimental.

IV.1.2.1. Preparación de las redes.

Diferentes redes de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PAG) y polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo (PMAG) se prepararon por polimerización radical de los correspondientes monómeros en presencia de 1,3-dimetacrilato de glicerina (DMG) como agente de entrecruzamiento. En el esquema IV.1 se muestra la reacción de entrecruzamiento. Las cantidades apropiadas de los monómeros se mezclaron con cantidades variables de DMG (entre 0.02 y 0.9 moles %) en disolución acuosa al 40% y utilizando como iniciador de radicales libres cantidades equimoleculares del sistema redox persulfato amónico-metabisulfito sódico (entre 0,1 y 0,4 % sobre el peso de total de los monómeros). El oxígeno presente en la mezcla de todos los productos se

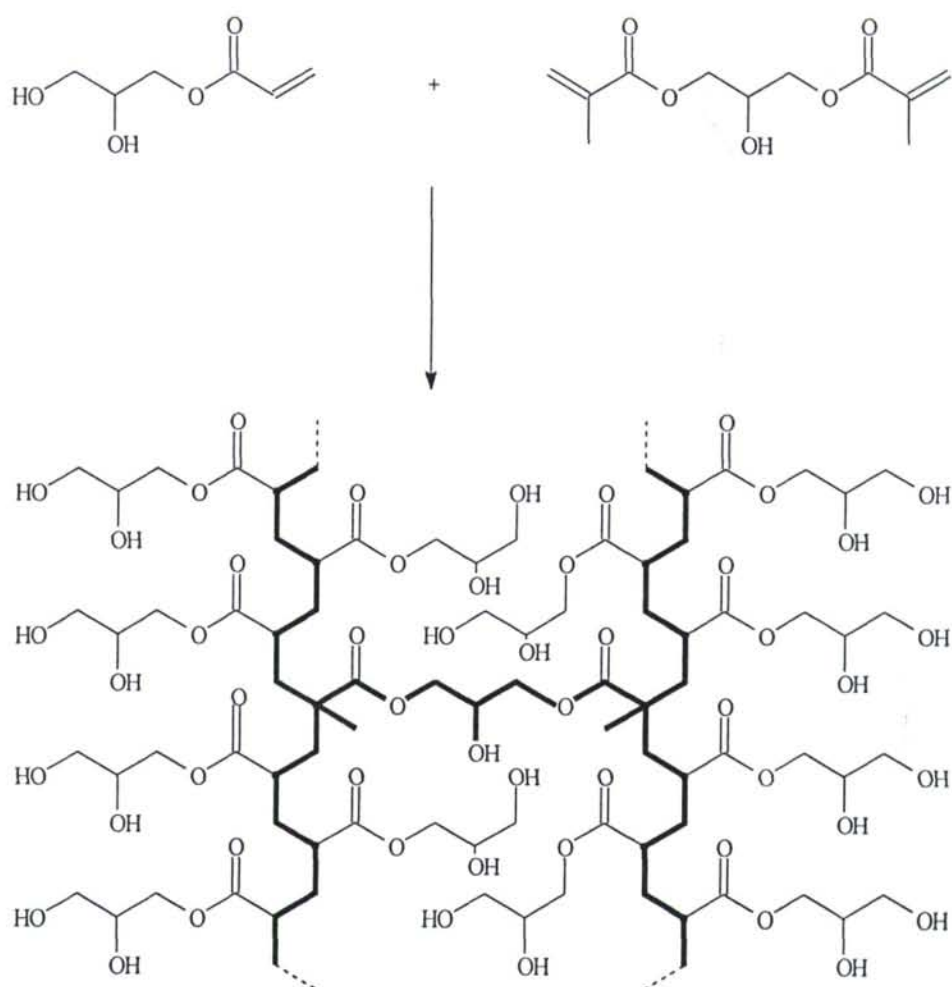
¹³ R. W. Kormeyer, S. R. Lustig y N.A Peppas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1986**, 24, 395.

¹⁴ R. W. Kormeyer, E. Von Meerwall y N.A Peppas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1986**, 24, 409.

¹⁵ H. B. Hopfenberg y H. L. Frisch, *Polym. Lett*, **1969**, 7, 405. (1969)

¹⁶ T. K. Kwei, T. T. Wang y H. M. Zupko, *Macromolecules*, **1972**, 5, 465.

eliminaba mediante borboteo de nitrógeno durante 10 minutos y seguidamente se llevaba a cabo la reacción en moldes cilíndricos de teflón a 30°C de temperatura durante 24 horas. Los discos así obtenidos, de espesores comprendidos entre 0,5 y 1 mm, se sumergían en agua desionizada durante al menos 48 horas para eliminar cualquier resto de monómero. La posterior eliminación de los restos de humedad se hacía mediante alto vacío a 40°C después que se hubiera hecho un secado previo a temperatura ambiente. Las condiciones de preparación de las redes de poliacrilato y polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, se muestran en las tablas IV.1 y IV.2.



Esquema IV.1

Tabla IV.1. Condiciones de preparación de las redes de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

| Gel | Monómero (moles $\times 10^3$) | Entrecruzante (moles $\times 10^6$) | Iniciador (moles $\times 10^6$) |
|-------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| PAG1 | 4,58 | 1,06 | 11,80 |
| PAG2 | 5,81 | 1,37 | 4,62 |
| PAG3 | 5,81 | 1,37 | 4,62 |
| PAG4 | 6,23 | 3,43 | 4,62 |
| PAG5 | 6,23 | 3,43 | 4,62 |
| PAG6 | 6,03 | 6,86 | 4,62 |
| PAG7 | 6,03 | 6,86 | 4,62 |
| PAG8 | 5,07 | 7,16 | 4,62 |
| PAG9 | 6,09 | 13,70 | 4,62 |
| PAG10 | 6,09 | 13,70 | 4,62 |
| PAG11 | 5,68 | 16,60 | 4,62 |
| PAG12 | 5,68 | 17,90 | 4,62 |
| PAG13 | 5,68 | 17,90 | 4,62 |
| PAG14 | 4,59 | 21,30 | 17,00 |
| PAG15 | 1,39 | 9,00 | 7,40 |
| PAG16 | 1,39 | 12,00 | 6,80 |
| PAG17 | 1,43 | 13,90 | 7,40 |

Tabla IV.2. Condiciones de preparación de las redes de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

| Gel | Monómero (moles $\times 10^3$) | Entrecruzante (moles $\times 10^6$) | Iniciador (moles $\times 10^6$) |
|-------|------------------------------------|---|-------------------------------------|
| PMAG1 | 5,11 | 3,92 | 23,1 |
| PMAG2 | 4,63 | 6,24 | 22,8 |
| PMAG3 | 4,17 | 7,32 | 23,0 |
| PMAG4 | 4,38 | 9,20 | 22,9 |
| PMAG5 | 5,28 | 11,80 | 14,2 |
| PMAG6 | 5,69 | 13,70 | 10,8 |
| PMAG7 | 5,81 | 20,60 | 10,8 |
| PMAG8 | 5,22 | 29,60 | 14,4 |

IV.1.2.2. Medida del hinchamiento de las redes.

Existen muchos procedimientos para el estudio del hinchamiento de geles poliméricos. El más simple de todos ellos consiste en la introducción de la muestra en el disolvente y la medida de la variación de su peso con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Otros métodos están basados en la medida del cambio de dimensiones de la muestra como consecuencia del hinchamiento (aumento de diámetro en el caso de muestras cilíndricas, del espesor, etc.). Cualquiera sea el procedimiento elegido se requiere utilizar muestras en las que se hayan extraído las sustancias solubles con el mismo disolvente empleado para el experimento, y que las propiedades mecánicas del hidrogel a su nivel máximo de absorción, sean las adecuadas, es decir que no se hayan producido fracturas en la muestra. Como veremos a lo largo de esta memoria, los hidrogeles estudiados presentan unas buenas propiedades mecánicas incluso a grados de hinchamiento superiores a 40, por lo que puede considerarse que los errores cometidos al realizar las correspondientes medidas en estos polímeros entrecruzados sólo estarán condicionados por la precisión tanto del procedimiento como de los instrumentos empleados en los experimentos.

Para la obtención de los datos necesarios para los estudios dinámicos y en equilibrio de los diferentes hidrogeles hemos medido periódicamente los pesos de las muestras. Para ello se extraían del medio acuoso y se secaban inmediatamente con un tejido absorbente. En algunos experimentos también se procedió a la determinación directa del cambio del diámetro de los discos, observándose que se obtenían resultados muy similares considerando, como es habitual, que el hinchamiento es isotrópico.

En las figuras IV.1 y IV.2 se muestran las curvas del incremento de peso de algunos de los hidrogeles de PAG y PMG con el tiempo de inmersión en agua. Las curvas correspondientes a los restantes experimentos realizados son similares. En las tablas IV.3 y IV.4 se recogen los datos fundamentales de la velocidad inicial de absorción de agua y de la relación de hinchamiento para todas las muestras estudiadas. También se incluyen la relación nominal de entrecruzamiento (X =moles entrecruzante/moles monómero) y la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}).

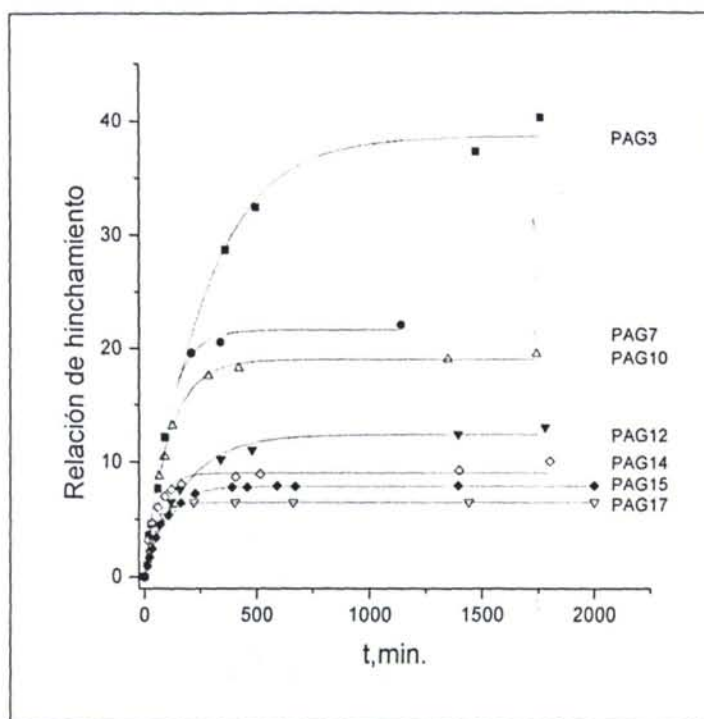


Fig. IV.1. Representación de la relación de hinchamiento frente al tiempo de inmersión en agua para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxi-propilo.

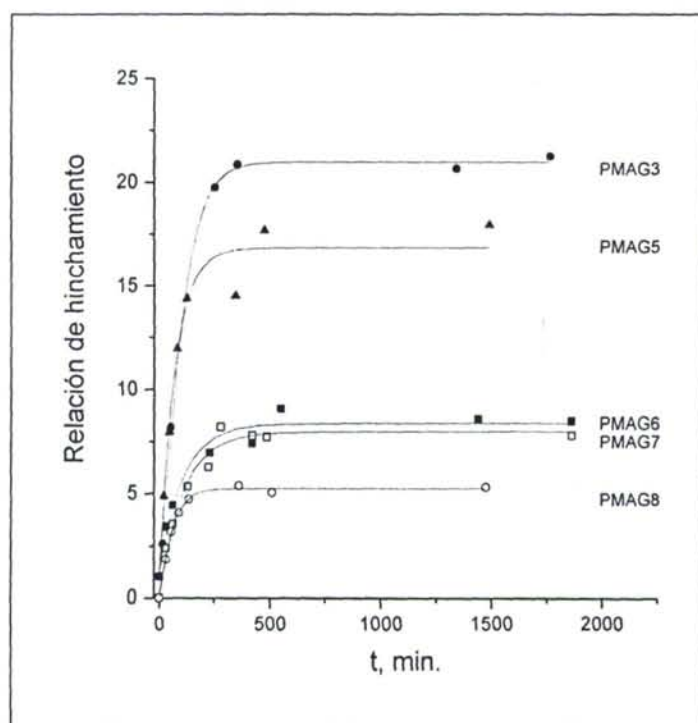


Fig. IV.2. Representación de la relación de hinchamiento frente al tiempo de inmersión en agua para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxi-propilo.

Tabla IV.3. Valores de la velocidad inicial de absorción de agua, de la relación de hinchamiento, de la relación nominal de entrecruzamiento (X) y de la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}) de los geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo estudiados.

| Gel | Relación de entrecruzamiento ($\times 10^4$) | v_{2m} | Velocidad inicial de absorción de agua ($\times 10^3$) | Relación de hinchamiento |
|-------|--|----------|--|--------------------------|
| PAG1 | 2,31 | 0,017 | 2,83 | 46,4 |
| PAG2 | 2,36 | 0,016 | 1,81 | 49,0 |
| PAG3 | 2,36 | 0,020 | 1,47 | 41,1 |
| PAG4 | 5,51 | 0,027 | 1,27 | 29,3 |
| PAG5 | 5,51 | 0,026 | 2,15 | 31,0 |
| PAG6 | 11,40 | 0,030 | 1,43 | 27,0 |
| PAG7 | 11,40 | 0,031 | 2,68 | 25,5 |
| PAG8 | 14,10 | 0,030 | 1,49 | 26,9 |
| PAG9 | 22,50 | 0,034 | 1,31 | 23,3 |
| PAG10 | 22,50 | 0,038 | 2,05 | 20,6 |
| PAG11 | 29,20 | 0,036 | 2,20 | 22,1 |
| PAG12 | 31,50 | 0,052 | 1,72 | 15,0 |
| PAG13 | 31,50 | 0,047 | 0,72 | 16,8 |
| PAG14 | 46,40 | 0,075 | 3,25 | 10,2 |
| PAG15 | 64,70 | 0,094 | 1,34 | 7,9 |
| PAG16 | 86,30 | 0,108 | 2,77 | 6,8 |
| PAG17 | 97,20 | 0,114 | 1,73 | 6,4 |

Tabla IV.4. Valores de la velocidad inicial de absorción de agua, del equilibrio de hinchamiento, de la relación nominal de entrecruzamiento (X) y de la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}) de los geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo estudiados.

| Gel | Relación de entrecruzamiento ($\times 10^4$) | v_{2m} | Velocidad inicial de absorción de agua ($\times 10^3$) | Relación de hinchamiento |
|-------|--|----------|--|--------------------------|
| PMAG1 | 7,66 | 0,032 | - | 25,7 |
| PMAG2 | 13,50 | 0,007 | - | 112,4 |
| PMAG3 | 17,60 | 0,037 | 1,77 | 22,0 |
| PMAG4 | 21,00 | 0,012 | 2,38 | 69,3 |
| PMAG5 | 22,30 | 0,052 | 2,44 | 15,5 |
| PMAG6 | 24,10 | 0,090 | 1,18 | 8,5 |
| PMAG7 | 35,40 | 0,105 | 1,18 | 7,2 |
| PMAG8 | 56,80 | 0,137 | 0,98 | 5,3 |

IV.1.3. Dinámica del hinchamiento.

Los datos de hinchamiento pueden ser analizados según la llamada ley de la potencia:^{10,17}

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (IV.1)$$

donde M_t y M_∞ son las cantidades de agua absorbida en un tiempo determinado y al equilibrio. En las figuras IV.3 y IV.4 se muestran las correspondientes gráficas obtenidas para las redes de ambos polímeros con diferentes grados de entrecruzamiento.

Como puede observarse en las figuras IV.3 y IV.4 los datos experimentales se adaptan adecuadamente a líneas rectas, indicando que el proceso de hinchamiento sigue la ley de Fick. No obstante, de la representación doble logarítmica (figuras IV.5 y IV.6) se han obtenido valores de $n = 0,6 \pm 0,15$ para el caso de las redes de PAG y de $n = 0,53 \pm 0,15$ para las de PMAG valores próximos a 0,5 lo que parece indicar un comportamiento casi normal en ambos casos, por lo que los datos de la dinámica del hinchamiento podrían ser analizados según las ecuaciones normales de difusión de Fick para el transporte unidimensional del penetrante, agua en este caso.

¹⁷ A. Peterlin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1979**, *17*, 1741.

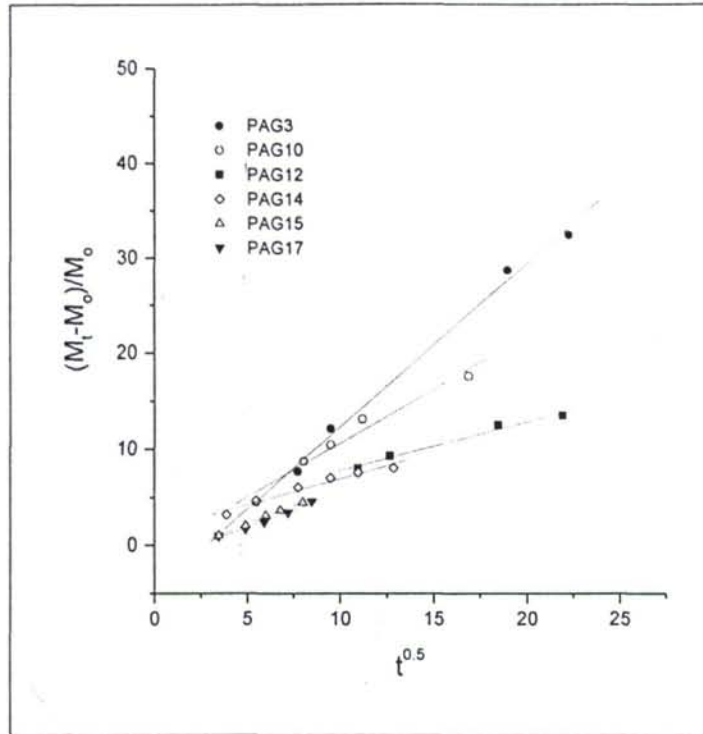


Fig. IV.3. Representación de la relación de hinchamiento frente a $t^{0.5}$ para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

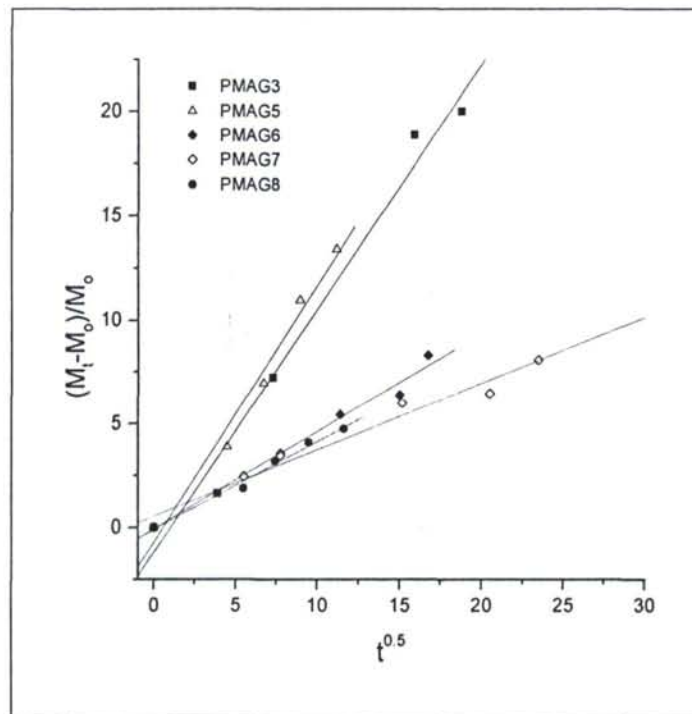


Fig. IV.4. Representación de la relación de hinchamiento frente a $t^{0.5}$ para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

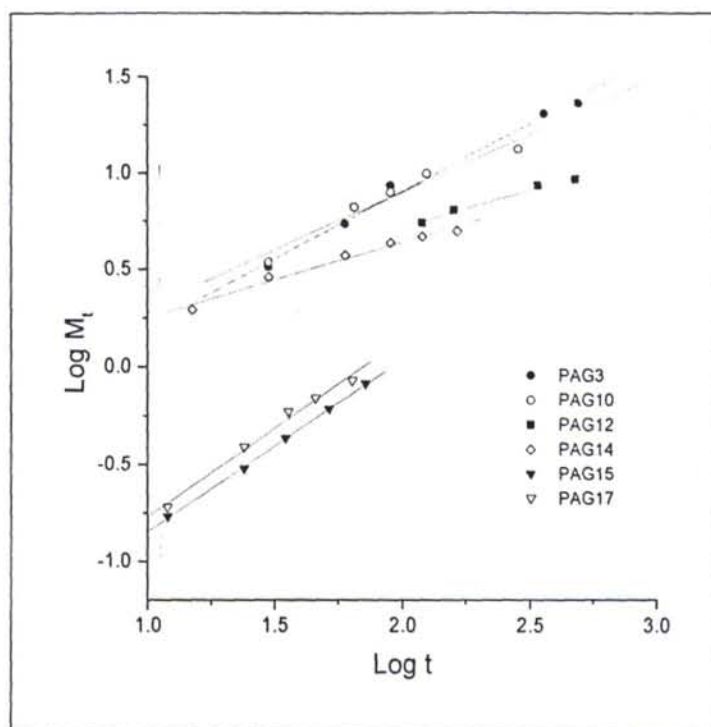


Fig. IV.5. Representación del $\log M_t$ frente a $\log t$ para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo.

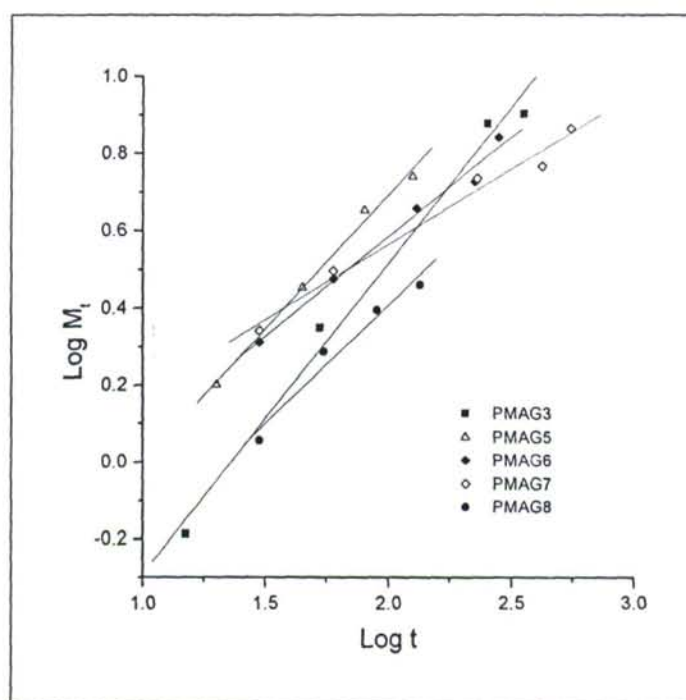


Fig. IV.6. Representación del $\log M_t$ frente a $\log t$ para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo.

La ecuación de difusión de Fick resuelta bajo las condiciones iniciales y de contorno utilizadas en nuestro método experimental,^{10,18-20} proporciona las conocidas ecuaciones IV.2 y IV.3:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left\{ \frac{-D (2n+1)^2 \pi^2 t}{\delta^2} \right\} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\delta} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5} + \frac{8}{\delta} (Dt)^{0.5} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \left(\frac{n \delta}{2(Dt)^{0.5}} \right) \quad (\text{IV.3})$$

donde D es el coeficiente de difusión del agua en la red del polímero, δ es el espesor de la membrana, ierfc es la forma integrada de la función de error complementaria, la cual viene definida por la expresión:

$$\text{ierfc}(p) = \int_x^{\infty} \text{erfc}(p) dp = \exp \left(\frac{-x^2}{\sqrt{\pi}} \right) - x \text{erfc}(x) \quad (\text{IV.4})$$

siendo la función de error complementaria la diferencia entre la unidad y la función de error:

$$\text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (\text{IV.5})$$

La ecuación IV.2 converge rápidamente tanto a tiempos intermedios como a tiempos largos, mientras que la IV.3 lo hace a tiempos cortos. Los métodos que se indican a continuación¹⁸⁻²⁰ son los más empleados para el cálculo del coeficiente de difusión y están basados en una o ambas ecuaciones. Citemos algunos de los más apropiados:

–*Determinación del tiempo ($t_{0.5}$) en el que se alcanza el 50% de la absorción total (M_t/M_∞).* Este tiempo puede ser obtenido de forma aproximada utilizando sólo los dos primeros términos de la ecuación IV.2:

¹⁸ J. Crank y G. S. Park, en "Diffusion in Polymers", Academic Press, London and New York, 1968.

¹⁹ J. Crank en "The Mathematics of Diffusion" 2nd Ed.; Oxford University Press, New York, 1975.

²⁰ C. M. Balik, *Macromolecules*, 1996, 29, 3025.

$$t_{0,5} = \frac{0,04919\delta^2}{D} \quad (\text{IV.6})$$

-*Determinación de la pendiente inicial* en la representación M_t/M_∞ frente a $t^{0,5}$ usando exclusivamente el primer término de la ecuación IV.3, prácticamente al inicio del experimento, es decir a grados de hinchamiento muy bajos. En este caso el coeficiente de difusión puede ser obtenido de la ecuación:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\delta} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} \quad (\text{IV.7})$$

-*Método diferencial*. Utilizando un único término de la ecuación IV.2 y mediante diferenciación frente al tiempo se obtiene la ecuación:

$$\ln \left(\frac{dM_t}{dt} \right) = \ln \left(\frac{8DM_\infty}{\delta^2} \right) - \frac{\pi^2 Dt}{\delta^2} \quad (\text{IV.8})$$

Esta ecuación es especialmente válida cuando la aproximación al estado de equilibrio es muy lenta.

-*Método del momento*. Este es un procedimiento²¹ que está basado en el cálculo de la integral numérica:

$$\tau = \int_0^\infty \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) dt \quad (\text{IV.9})$$

y entonces el coeficiente de difusión viene dado por:

$$D = \frac{\delta^2}{12\tau} \quad (\text{IV.10})$$

Este último método utiliza todos los datos de hinchamiento hasta alcanzar el equilibrio, mientras que los anteriores sólo hacen un uso parcial de los mismos. Muy recientemente Balik²⁰ ha desarrollado un nuevo procedimiento para la determinación de coeficientes de difusión que también utiliza todos los datos. Es un método no lineal que

²¹ R. M. Felder y G. S. Huvard en "*Methods of Experimental Physics*", Cap. 17, R. A. Fava, Ed., Academic Press: New York, 1980.

converge a cero a tiempo cero y que utiliza una función equivalente a la suma ponderada de los dos primeros términos de las ecuaciones IV.2 y IV.3, de tal manera que la función está diseñada para disminuir hasta un valor cero rápidamente entre los términos a tiempos cortos y a tiempos largos cuando $Dt/h^2 = 0,05326$. Matemáticamente esta función discontinua viene dada por la ecuación IV.11:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \Phi(x)f(x) + [1 - \Phi(x)]g(x) \quad (\text{IV.11})$$

donde $x = Dt/h^2$, $f(x) = 4(x/\pi)^{0,5}$ (la aproximación a tiempos cortos), $g(x) = 1 - (8/\pi^2) \exp(-\pi^2 x)$ (la aproximación a tiempos largos) y $\Phi(x)$ es la función de peso (ponderada) que idealmente debe ser definida como:

$$\Phi(x) = 1, x \leq 0,05326$$

$$\Phi(x) = 0, x > 0,05326$$

Una función discontinua como esta es difícil de utilizar en el tratamiento de los datos y es más fácil incorporar una función continua que cumpla los requisitos indicados, como es la función de Fermi:²²

$$\Phi(x) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x - a}{b}\right)} \quad (\text{IV.12})$$

Mediante el uso de valores de **b** comprendidos entre 0,001 y 0,004 y valores de **a** muy próximos a 0,05326 se obtienen los valores adecuados de **D** y **M_∞**.

El cálculo de los coeficientes de difusión mediante estos métodos da los valores que se indican en las tres primeras columnas de las tablas IV.5 y IV.6 para los hidrogeles de poliacrilato y polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, respectivamente; y en las figuras IV.7-IV.10 se muestran representaciones características para el cálculo de estos coeficientes.

Como puede verse existe una gran diferencia entre los valores obtenidos con los distintos procedimientos, y para el mismo polímero con diferentes concentraciones de agente de entrecruzamiento, las diferencias en algunos casos varían hasta dos órdenes

²² C. Kittel, en "Introduction to Solid State Physics", J. Wiley & Sons, New York, 1968.

de magnitud, y ello aleatoriamente sin que exista influencia alguna de aquellos parámetros que pueden condicionar las características del hidrogel, como son la relación nominal de entrecruzamiento, la fracción de volumen de polímero durante el entrecruzamiento o la concentración de iniciador. Todo ello nos hace pensar que los métodos utilizados para la determinación del coeficiente de difusión de líquidos en polímeros entrecruzados no dan resultados muy apropiados, siendo preciso aplicar otros procedimientos que den lugar a valores con márgenes de error muy inferiores a los anteriormente indicados.

Un procedimiento bastante antiguo para la medida del coeficiente de difusión en polímeros no entrecruzados está basado en la determinación de la *velocidad de penetración* de un determinado disolvente en una membrana de polímero.¹⁸ Esta velocidad de penetración puede asociarse a la velocidad de disolución en el caso de polímeros no entrecruzados y permite obtener el coeficiente de difusión mediante el producto entre dicha velocidad y el espesor de la membrana.

De igual manera, este procedimiento puede ser utilizado para la obtención del coeficiente de difusión en polímeros entrecruzados a través de medidas de la variación del espesor de la membrana en experimentos de hinchamiento, suponiendo que el hinchamiento es totalmente isotrópico.

La velocidad de penetración del disolvente $s(x)$ viene dada por la ecuación:

$$s(x) = \frac{2D}{\delta_t} \quad (\text{IV.13})$$

Mediante la determinación del espesor de la membrana a diferentes tiempos de hinchamiento se calcula la velocidad de penetración a tiempo cero y de esta forma el coeficiente de difusión. El espesor de la membrana δ_t para hinchamiento isotrópico se obtiene directamente mediante el producto del espesor inicial δ por la raíz cúbica del cociente entre el volumen a un tiempo dado y el volumen inicial de la membrana: $\delta_t = \delta(V/V_0)^{1/3}$. (El factor 2 de la ecuación IV.13 viene impuesto por las condiciones de contorno empleadas). Las curvas de variación del espesor en función del tiempo para algunos de los hidrogeles estudiados vienen representadas en las figuras IV.11 y IV.12 y los valores de las velocidades de penetración, obtenidos de las pendientes iniciales, se muestran en la columna 4 de las tablas IV.3 y IV.4. Los correspondientes coeficientes de difusión, determinados directamente al multiplicar los espesores iniciales por dichas pendientes, se incluyen en la última columna de las tablas IV.5 y IV.6.

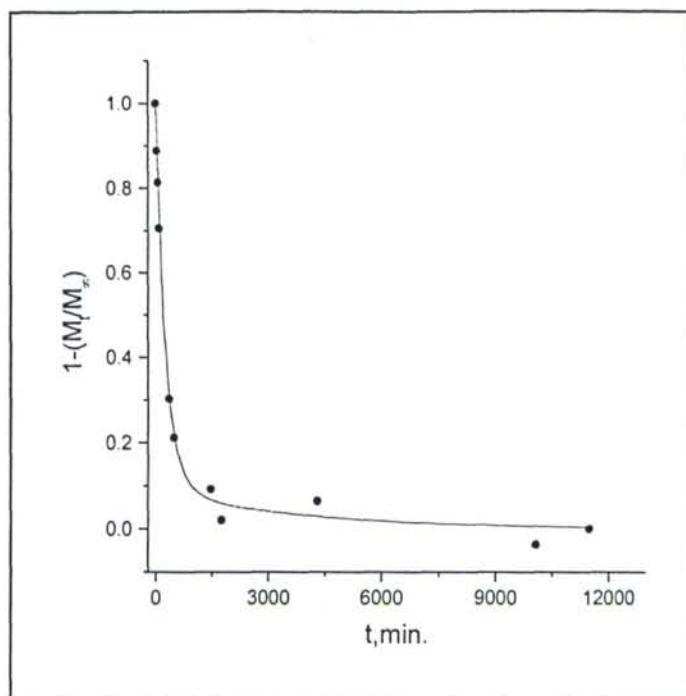


Fig. IV.7. Representación de $1 - (M_t/M_\infty)$ frente al tiempo para un gel de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

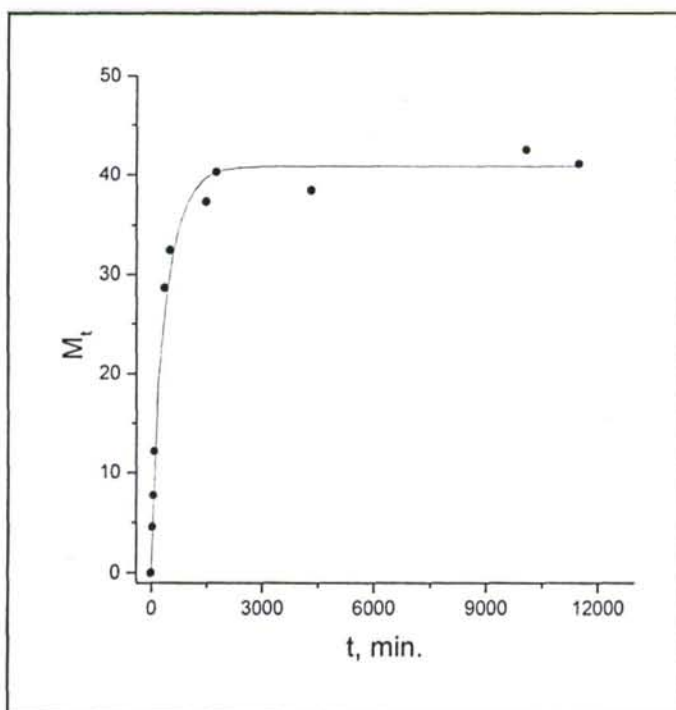


Fig. IV.8. Representación de la variación de la cantidad de agua absorbida con el tiempo para un gel de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

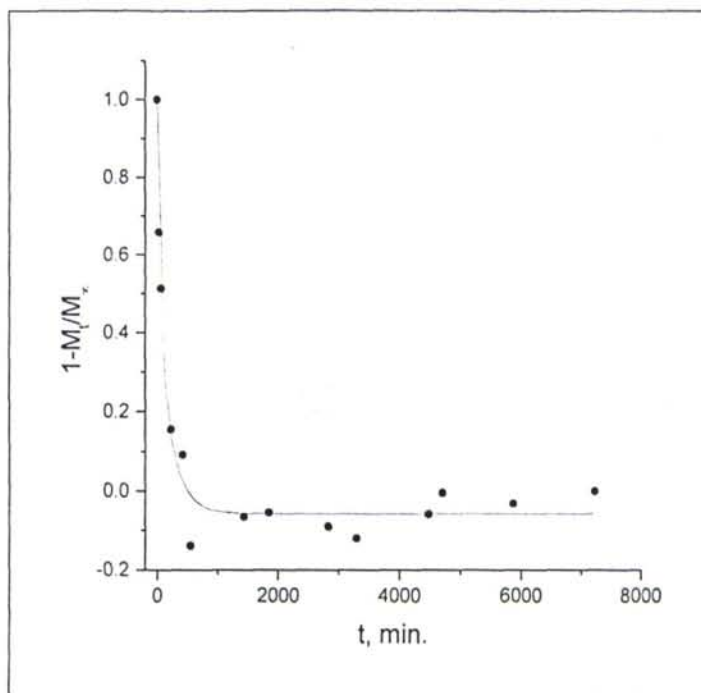


Fig. IV.9. Representación de $1 - M_t/M_\infty$ frente al tiempo para un gel de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

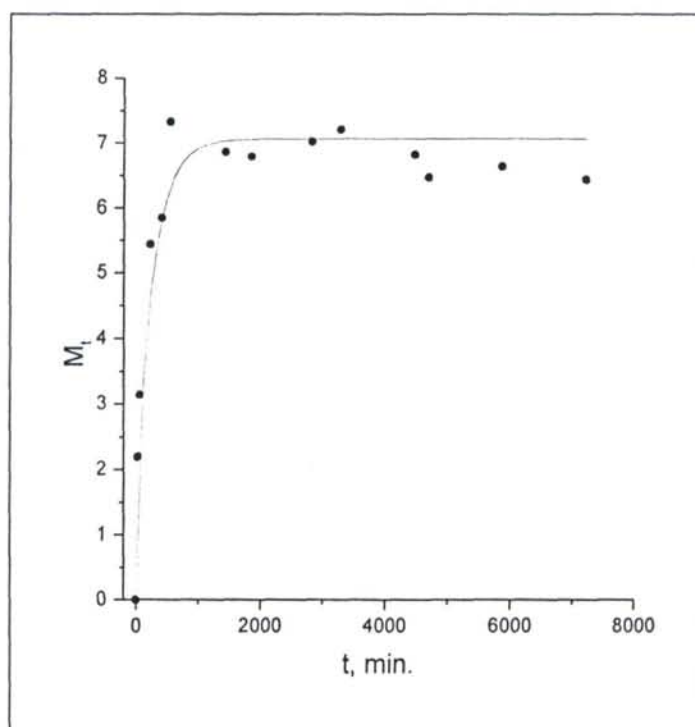


Fig. IV.10. Representación de la variación de la cantidad de agua absorbida con el tiempo para un gel de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

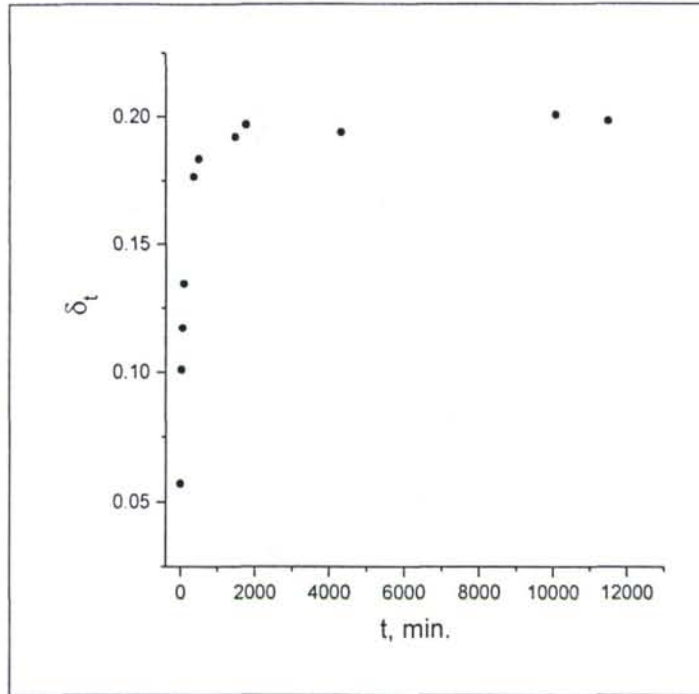


Fig. IV.11. Variación del espesor con el tiempo para un gel de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

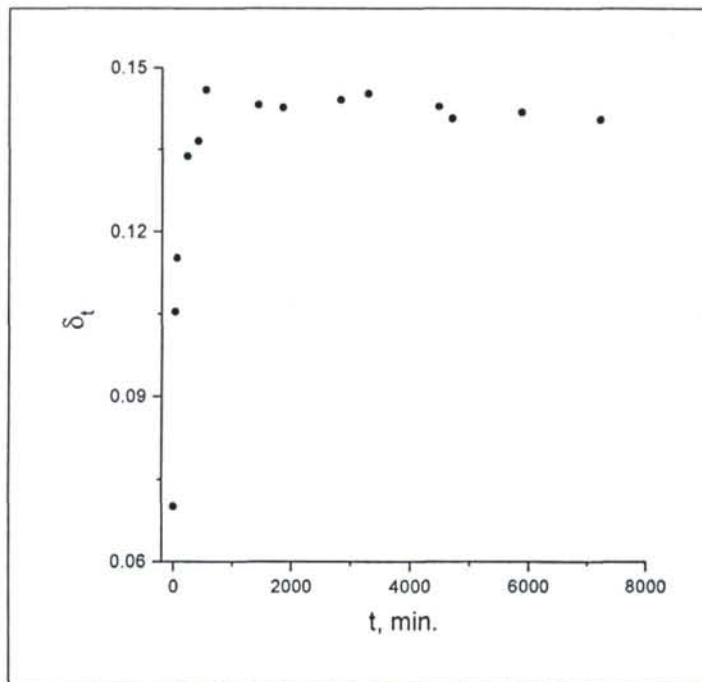


Fig. IV.12. Variación del espesor con el tiempo para un gel de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

Tabla IV.5. Valores de los coeficientes de difusión D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo obtenidos según los distintos métodos estudiados.

| Gel | D_1 ($\times 10^7$) | D_2 ($\times 10^7$) | D_3 ($\times 10^7$) | D_4 ($\times 10^7$) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| PAG1 | 0,22 | 0,02 | 0,06 | 14,10 |
| PAG2 | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 12,10 |
| PAG3 | 0,23 | 0,15 | 0,24 | 9,78 |
| PAG4 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 6,37 |
| PAG5 | 0,27 | 0,02 | 0,19 | 10,20 |
| PAG6 | 0,13 | 0,03 | 0,18 | 9,51 |
| PAG7 | 0,41 | 0,22 | 0,25 | 17,90 |
| PAG8 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 9,90 |
| PAG9 | 0,13 | 0,02 | 0,06 | 8,73 |
| PAG10 | 0,60 | 0,20 | 0,29 | 13,70 |
| PAG11 | 0,07 | 0,04 | 0,07 | 14,60 |
| PAG12 | 0,36 | 0,34 | 0,28 | 11,50 |
| PAG13 | 0,26 | 0,09 | 0,21 | 4,80 |
| PAG14 | 1,32 | 0,31 | 0,63 | 21,60 |
| PAG15 | 0,57 | 0,62 | 0,53 | 7,28 |
| PAG16 | 1,99 | 2,10 | 2,10 | 23,10 |
| PAG17 | 1,41 | 1,64 | 1,44 | 11,60 |

D_1 , D_2 , D_3 y D_4 son los valores del coeficiente de difusión según el método de cálculo utilizado: D_1 , determinación de D a $t_{0,5}$; D_2 , método del momento; D_3 método de Balik; D_4 , método de la velocidad de penetración. (Ver texto).

Tabla IV.6. Valores de los coeficientes de difusión D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo obtenidos según los distintos métodos estudiados.

| Gel | D_1 ($\times 10^7$) | D_2 ($\times 10^7$) | D_3 ($\times 10^7$) | D_4 ($\times 10^7$) |
|-------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| PMAG3 | 0,34 | 0,11 | 0,35 | 10,30 |
| PMAG4 | 0,13 | 0,12 | 0,14 | 19,80 |
| PMAG5 | 0,77 | 1,29 | 0,50 | 14,20 |
| PMAG6 | 0,46 | 0,23 | 0,28 | 6,88 |
| PMAG7 | 0,61 | 0,62 | 0,48 | 6,89 |
| PMAG8 | 0,90 | 1,09 | 0,98 | 5,73 |

D_1 , D_2 , D_3 y D_4 son los valores del coeficiente de difusión según el método de cálculo utilizado: D_1 , determinación de D a $t_{0,5}$; D_2 , método del momento; D_3 método de Balik; D_4 , método de la velocidad de penetración. (Ver texto).



Los resultados relativos a los coeficientes de difusión mostrados en las tablas IV.5 y IV.6 merecen ser analizados especialmente ya que únicamente mediante la utilización de este último procedimiento de determinación de los coeficientes de difusión (velocidad de penetración) se obtienen valores que se encuentran dentro de un margen de error muy pequeño para lo que es habitual cuando se utilizan los otros procedimientos ya comentados. Realmente, como ha sido observado por otros investigadores, las divergencias en los resultados no sólo se limitan a errores elevados en los valores de D para un determinado hidrogel obtenido en unas condiciones bien definidas, sino que incluso en ocasiones se han obtenido valores mayores de los coeficientes de difusión en geles de un mismo polímero con un grado de entrecruzamiento más elevado,¹⁰ y es evidente que este resultado no parece ser muy lógico.

En las figuras IV.13 y IV.14 se han representado los valores de los coeficientes de difusión obtenidos con el método de velocidad de penetración, para redes con diferentes grados de entrecruzamiento de poliacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo y polimetacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, frente a la fracción de volumen de polímero en el equilibrio de hinchamiento (un parámetro que indica el grado de entrecruzamiento real). A la vista de estas representaciones pueden observarse cambios muy pequeños en la difusión, con valores promedio de los coeficientes de difusión de $(1,2 \pm 0,5) \times 10^{-6}$ y $(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el PAG y PMAG, respectivamente. Igualmente, también se observa que la mayor rigidez estructural del PMAG en comparación al PAG no influye de manera importante sobre la difusión de agua en estos polímeros.

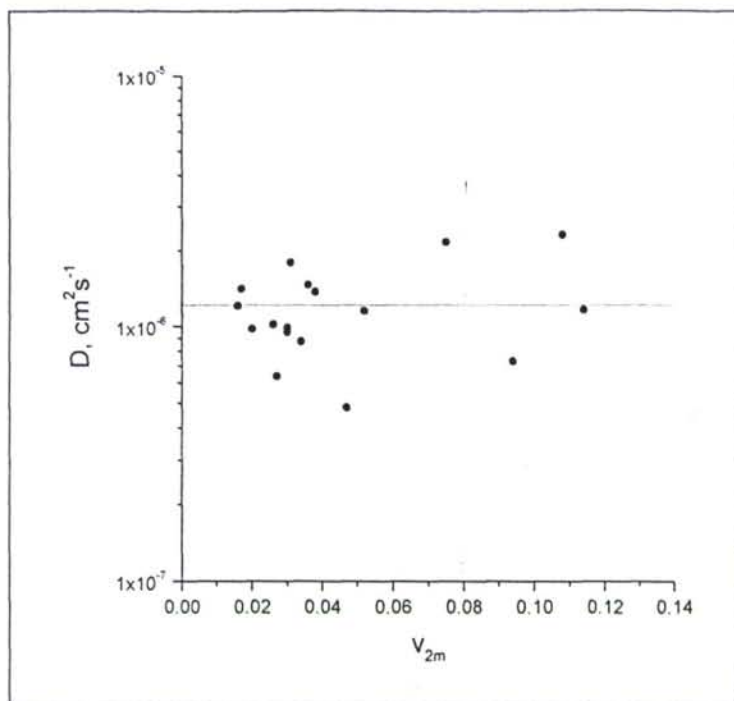


Fig. IV.13. Representación del coeficiente de difusión (D) calculado a partir del método de la velocidad de penetración, frente a la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}), para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

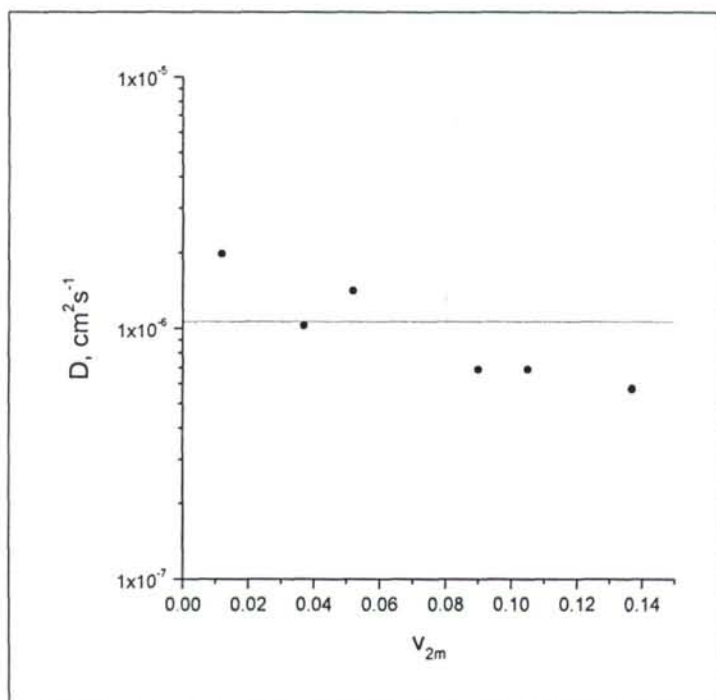


Fig. VI.14. Representación del coeficiente de difusión (D) calculado a partir del método de la velocidad de penetración, frente a la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}), para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

IV.1.4. Parámetros de interacción polímero-disolvente.

Uno de los problemas más importantes que se presenta en el estudio de los geles polímeros en general y en los hidrogeles en particular, es la determinación del peso molecular entre puntos de entrecruzamiento,²³ M_c , es decir el peso molecular promedio en número entre dos uniones consecutivas de la red tridimensional. Estas uniones pueden ser químicas a través de enlaces covalentes, entrelazamientos físicos, regiones cristalinas e incluso complejos poliméricos.

Se han desarrollado diversas teorías para determinar M_c y así describir de la forma más precisa posible las características del hinchamiento en redes. Las primeras teorías fueron las de Flory y Rehner^{24,25} para polímeros entrecruzados en estado sólido, que posean una distribución gaussiana de las cadenas macromoleculares y que, al mismo tiempo, la red sea perfecta mediante uniones tetrafuncionales. Estas teorías fueron posteriormente modificadas por Flory y Erman²⁶⁻²⁸ haciendo uso de las teorías moleculares de la elasticidad del caucho tanto para la caracterización de redes modelo y redes reales como para las relaciones entre estructura e hinchamiento.²⁹⁻³¹ Las revisiones de Mark y Queslel^{32,33} y de Mark y Erman³⁴ utilizando datos experimentales parecen indicar una buena concordancia entre teoría y experimentos, aunque en los cálculos es necesaria la simulación de varios parámetros.

Por otro lado, la ecuación de Peppas y Merrill,³⁵ aplicable a sistemas donde el disolvente está presente durante la reacción de entrecruzamiento, introduce un término adicional que representa la fracción de volumen de polímero en el estado relajado, v_2^0 , es decir, el estado que corresponde al momento posterior a la reacción de entrecruzamiento, pero previo al hinchamiento.

El peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento M_c para redes no iónicas puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:³⁴

²³ M. Sen, A. Yakar y O. Güven, *Polymer*, **1999**, *40*, 2969.

²⁴ P. J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **1943**, *11*, 512.

²⁵ P. J. Flory, en "*Principles of Polymer Chemistry*", Ithaca, New York: Cornell University, **1953**.

²⁶ P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 5720.

²⁷ P. J. Flory y B. Erman, *Macromolecules*, **1982**, *15*, 806.

²⁸ P. J. Flory, *Macromolecules*, **1979**, *12*, 119.

²⁹ B. Brotzman y B. E. Eichinger, *Macromolecules*, **1983**, *16*, 1131.

³⁰ M. Gottlieb y R. J. Gaylord, *Macromolecules*, **1984**, *17*, 2024.

³¹ J. P. Queslel y J. E. Mark, *Polym. Bull.*, **1983**, *10*, 119.

³² J. P. Queslel y J. E. Mark, *Adv. Polym. Sci.*, **1985**, *71*, 119.

³³ J. P. Queslel y J. E. Mark, en "*Comprehensive Polymer Science*", G. Allen, Ed. Oxford Pergamon Press, **1988**.

³⁴ J. E. Mark y B. Erman, ed, en "*Rubberlike Elasticity a Molecular Primer*", New York: Wiley, **1988**.

³⁵ N. A. Peppas y E. W. Merrill, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1976**, *Ed. 14*, 1441.

$$M_c = - \frac{(1 - 2/\Phi) V_1 (v_2^0)^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{v_{sp} [\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2]} \quad (IV.14)$$

donde Φ es la funcionalidad de la red, es decir el numero de ramas que emergen desde un punto de entrecruzamiento (4 en nuestro caso), V_1 es el volumen molar del agente de hinchamiento, v_{sp} es el volumen específico del polímero puro, y v_{2m} es la fracción de volumen de polímero en el equilibrio de hinchamiento.

Esta ecuación es válida fundamentalmente a elevados grados de hinchamiento donde una red real presenta propiedades muy similares al modelo de “red fantasma”, que junto al modelo de “red afín” son habitualmente utilizados en las teorías de la elasticidad del caucho.

En la ecuación anterior se conocen todos los parámetros excepto M_c y el parámetro de interacción polímero-disolvente χ (parámetro de Flory-Huggins).

El valor de M_c puede ser calculado teóricamente de la ecuación:

$$M_c = \frac{M_r}{2X} \quad (IV.15)$$

donde M_r es el peso de la unidad estructural y X es la relación nominal de entrecruzamiento. Una representación gráfica de los valores de M_c así calculados frente a la fracción de volumen de polímero en el equilibrio de hinchamiento de las diferentes redes de poliacrilato y polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo se muestra en las figuras IV.15 y IV.16 respectivamente.

La simulación de los datos mediante la ecuación IV.14 da un valor para el parámetro de interacción χ de 0,49 para las redes de PAG y de 0,30 para las de PMAG, lo que parece indicar que el agua no es un muy buen disolvente del PAG, pero sí debería serlo del PMAG, puesto que como es sabido en condiciones θ el valor de χ sería 0,5, mientras que en un buen disolvente tendería a cero.

No obstante, como puede verse en la figura IV.16, con la ecuación IV.14 es muy difícil adaptar los datos experimentales de hinchamiento en el caso de las redes de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, debido a que la citada ecuación es válida especialmente a elevados grados de hinchamiento, lo que ocurre en las redes estudiadas de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, pero no en las del polimetacrilato. Por tanto, el valor de χ obtenido para las redes de este último polímero debe ser considerado

erróneo, siendo necesaria la utilización de otros procedimientos para su determinación. En este sentido, como se verá seguidamente, la aplicación a los datos experimentales de la teoría de Flory-Erman permite un cálculo más preciso del parámetro de interacción.

Por otra parte, estos resultados sirven para el cálculo del tamaño de malla (ξ),³⁶ que define la distancia linear entre dos entrecruzamientos consecutivos y controla la difusión molecular a través de la red. ξ viene expresado por la relación:

$$\xi = \alpha (\langle r_o^2 \rangle)^{1/2} \quad (\text{IV.16})$$

donde α es el factor de expansión de la cadena macromolecular y $\langle r_o^2 \rangle$ es la distancia cuadrática media extremo-extremo. Para alargamientos isotrópicos, como es el caso del hinchamiento de estas redes, α es considerada equivalente a $v_{2m}^{-1/3}$ y $\langle r_o^2 \rangle$ puede ser calculada de:

$$\langle r_o^2 \rangle = CNl^2 \quad (\text{IV.17})$$

donde C es la relación característica, N es el número de uniones entre dos entrecruzamientos consecutivos y l en nuestro caso, al estar constituida la cadena principal exclusivamente por enlaces carbono-carbono, es la longitud de ese enlace, 1,54 Å. N se obtiene directamente de la ecuación:

$$N = \frac{2M_c}{M_r} \quad (\text{IV.18})$$

donde M_r es el peso de la unidad estructural. La combinación de estas ecuaciones conduce a:

$$\xi = v_{2m}^{-1/3} (CN)^{1/2} l \quad (\text{IV.19})$$

En las tablas IV.7 y IV.8 se muestran los valores de M_c , y ξ calculados a partir de los datos experimentales de v_{2m} y de la relación característica, $C = 10$, cuyo valor ha sido considerado como equivalente al valor medio encontrado en diferentes poliacrilatos y polimetacrilatos.³⁶⁻³⁸

³⁶ L. M. Schwarte y N. A. Peppas, *Polymer*, 1998, 39(24), 6057.

³⁷ P. J. Flory, en "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience, New York 1989.

³⁸ I. Bahar, H. Y. Erbil, B.M. Baysal y B. Erman, *Macromolecules*, 1987, 20, 1353.7

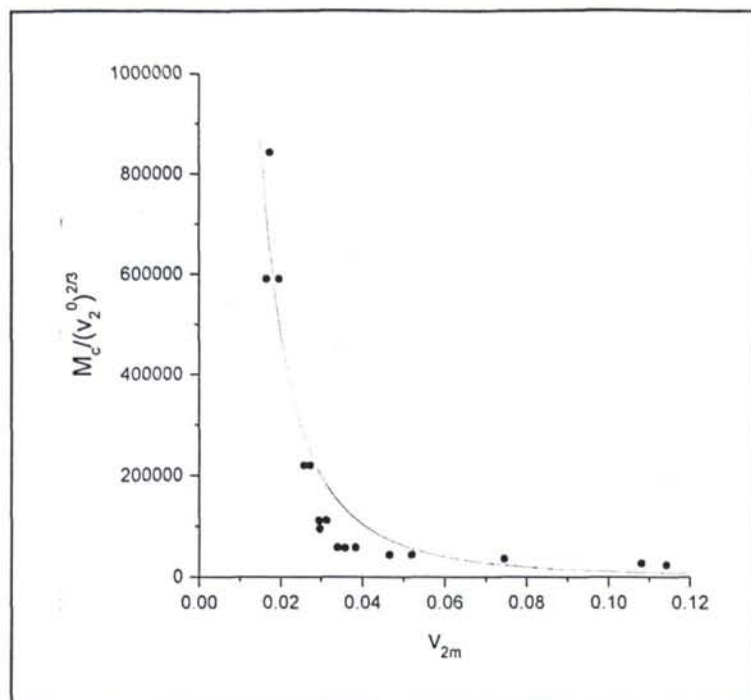


Fig. IV.15. Determinación del parámetro de interacción según la ecuación IV.14 para redes de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

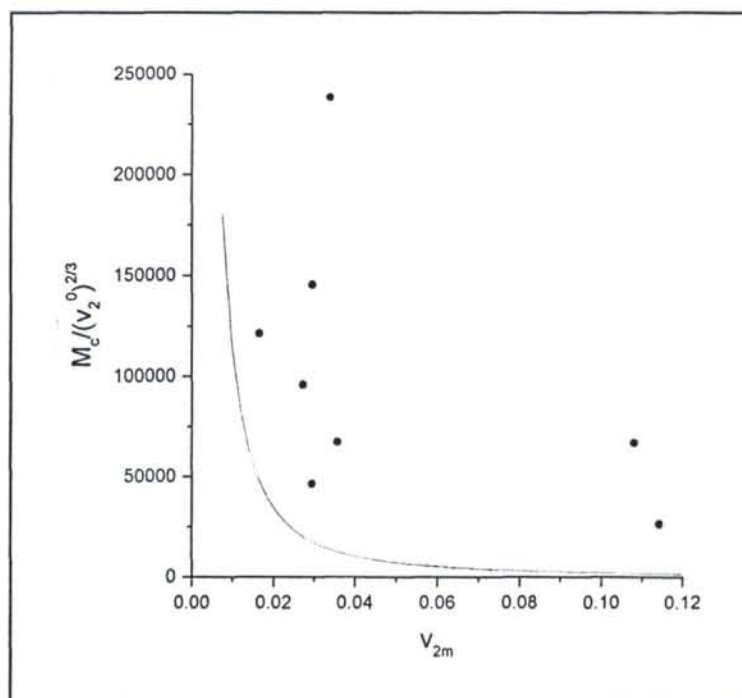


Fig. IV.16. Determinación del parámetro de interacción según la ecuación IV.14 para redes de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

Tabla IV.7. Valores de la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}), de la fracción de volumen de polímero en el estado relajado (v_2^0), del peso molecular entre puntos de entrecruzamiento (M_c), y del tamaño de malla (ξ), para hidrogeles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

| Gel | v_{2m} | v_2^0 | M_c | ξ , (Å) |
|-------|----------|---------|--------|-------------|
| PAG1 | 0,017 | 0,23 | 316300 | 1236 |
| PAG2 | 0,016 | 0,38 | 309600 | 1245 |
| PAG3 | 0,020 | 0,38 | 309600 | 1176 |
| PAG4 | 0,027 | 0,47 | 132600 | 689 |
| PAG5 | 0,026 | 0,47 | 132600 | 702 |
| PAG6 | 0,030 | 0,44 | 64200 | 467 |
| PAG7 | 0,031 | 0,44 | 64200 | 458 |
| PAG8 | 0,030 | 0,40 | 51700 | 418 |
| PAG9 | 0,034 | 0,42 | 32500 | 316 |
| PAG10 | 0,038 | 0,42 | 32500 | 304 |
| PAG11 | 0,036 | 0,29 | 25000 | 273 |
| PAG12 | 0,052 | 0,39 | 23200 | 232 |
| PAG13 | 0,047 | 0,39 | 23200 | 241 |
| PAG14 | 0,075 | 0,29 | 15700 | 170 |
| PAG15 | 0,094 | 0,17 | 11300 | 132 |
| PAG16 | 0,108 | 0,18 | 8400 | 110 |
| PAG17 | 0,114 | 0,18 | 7500 | 101 |

Tabla IV.8. Valores de la fracción de volumen de polímero en el equilibrio (v_{2m}), de la fracción de volumen de polímero en el estado relajado (v_2^0), del peso molecular entre puntos de entrecruzamiento (M_c), y del tamaño de malla (ξ), para hidrogeles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

| Gel | v_{2m} | v_2^0 | M_c | ξ , (Å) |
|-------|----------|---------|--------|-------------|
| PMAG1 | 0,032 | 0,29 | 104000 | 555 |
| PMAG2 | 0,007 | 0,26 | 59300 | 678 |
| PMAG3 | 0,037 | 0,23 | 45500 | 348 |
| PMAG4 | 0,012 | 0,25 | 38000 | 463 |
| PMAG5 | 0,052 | 0,39 | 35900 | 277 |
| PMAG6 | 0,090 | 0,35 | 33200 | 221 |
| PMAG7 | 0,105 | 0,34 | 22600 | 173 |
| PMAG8 | 0,137 | 0,39 | 14100 | 125 |

Las teorías moleculares de elasticidad de Flory–Erman^{26,39} permiten una interpretación más completa del comportamiento de redes poliméricas tanto en estado puro como en presencia de disolventes. Seguidamente daremos una breve descripción de esta teoría aplicada al estudio de geles.

El potencial químico del disolvente en la red $\Delta\mu_1$ puede ser expresado²⁵ como la suma de dos términos, uno que contempla el de mezcla y el otro que representa la contribución elástica:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_m + \Delta\mu_{el} \quad (IV.20)$$

El término de mezcla viene dado por la expresión de Flory–Huggins:

$$\Delta\mu_m = \ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2 \quad (IV.21)$$

El parámetro de interacción es generalmente dependiente de la concentración, por lo que se expresa como una expansión en serie de potencias de v_{2m} en la forma:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_{2m} + \chi_3 v_{2m}^2 \quad (IV.22)$$

donde los coeficientes χ_1, χ_2, \dots son funciones de la temperatura y de las características moleculares del sistema polímero-disolvente.

La contribución elástica viene dada según la teoría^{26,27} por la expresión:

$$\Delta\mu_{el} = \frac{v_2^0}{2 \chi_c \lambda} [1 + K(\lambda)] \quad (IV.23)$$

siendo v_2^0 la fracción de volumen de polímero durante la reacción de entrecruzamiento, λ es la relación entre la longitud de la muestra en su equilibrio de hinchamiento y la longitud inicial y viene dada por la relación:

$$\lambda = \left(\frac{v_2^0}{v_{2m}} \right)^{1/3} \quad (IV.24)$$

³⁹ B. Erman y P. J. Flory, *Macromolecules*, 1986, 19, 2342.

x_c es el número medio de segmentos entre dos uniones sucesivas. Un segmento se define como la porción de cadena cuyo volumen es equivalente al volumen molar del disolvente y suponiendo que se obtienen redes perfectas con nudos tetrafuncionales, el valor de x_c vendrá determinado por:

$$x_c = \frac{(1 - w_x) M_x v_{sp}}{4 V_l w_x} \quad (IV.25)$$

donde M_x es el peso molecular del agente entrecruzante, w_x su fracción en peso en la mezcla de monómeros y v_{sp} el volumen específico del polímero.

La función K depende de λ y de un parámetro κ que representa el impedimento al movimiento de las uniones²⁷ y que toma un valor cero en el caso de la “red fantasma” e ∞ para la “red afín” según la expresión:

$$K(\lambda) = \frac{\dot{B}B}{(1+B)} + \frac{\dot{D}D}{(1+D)} \quad (IV.26)$$

con:

$$B = \frac{\kappa^2(\lambda^2 - 1)}{(\lambda^2 + \kappa)^2}$$

$$\dot{B} = B \left[\frac{1}{(\lambda^2 - 1)} - \frac{2}{(\lambda^2 + \kappa)} \right]$$

$$(IV.27)$$

$$D = \frac{B\lambda^2}{\kappa}$$

$$\dot{D} = \frac{\left[\lambda^2 \dot{B} + B \right]}{\kappa}$$

El valor de κ se determina aplicando la siguiente ecuación:

$$\kappa = 1/4 P v_2^0 x_c^{1/2} \quad (IV.28)$$

donde P es un parámetro adimensional que depende de las características del polímero y del volumen molar del disolvente con arreglo a la siguiente ecuación:

$$P = \left(\frac{Cl^2}{v_{sp} M_{lc}} \right)^{3/2} V_1^{1/2} N_A \quad (IV.29)$$

donde M_l es el peso molecular por enlace en las cadenas que forman la red, N_A es el número de Avogadro y los otros símbolos tienen los significados anteriormente indicados. Para los cálculos, los valores de v_{sp} para los dos polímeros fueron tomados de la literatura.⁴⁰

Cuando se alcanza el equilibrio de hinchamiento, la actividad del disolvente es igual a la unidad en la red y en el disolvente circundante por lo que el potencial químico del disolvente en la red es igual a cero, o en otras palabras, las componentes elástica y de mezcla del potencial químico del disolvente son iguales en valor absoluto. De las ecuaciones anteriores se deduce que la condición de equilibrio termodinámico vendrá dada por la ecuación:

$$\frac{v_2^0}{2 \chi_c \lambda} [1 + K(\lambda)] = -\ln(1 - v_{2m}) - v_{2m} - \chi_1 v_{2m}^2 - \chi_2 v_{2m}^3 \quad (IV.30)$$

La representación gráfica del primer término de esta ecuación en función de v_{2m} y la posterior simulación de los datos experimentales permite la determinación de los parámetros de interacción χ_1 y χ_2 .

En las figuras IV.17 y IV.18 se muestran los resultados experimentales para los hidrogeles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo y polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, junto con su correspondiente curva simulada (curva **a**) de acuerdo con la ecuación IV.30. Con los valores de χ_1 y χ_2 así obtenidos se puede expresar la influencia de la concentración de polímero sobre el parámetro de interacción χ en la forma de las ecuaciones IV.31a y IV.32a para ambos tipos de membranas.

En la mismas representaciones (figuras IV.17 y IV.18) también se muestran otras dos curvas: la curva **b** que representa los resultados obtenidos al considerar que el valor de κ que mide el factor de interpenetración de las cadenas dentro de la red, es cero

⁴⁰ A.F.M. Barton en "Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990.

(ecuaciones IV.31b y IV.32b). Y la curva **c**, donde se ha considerado que la longitud de cadena efectiva ($x_{c,ef}$) no era la que había sido calculada teóricamente a partir de los datos iniciales de entrecruzamiento, sino que la eficacia del entrecruzamiento era sólo del 25% (ecuaciones IV.31c y IV.32c). En primera aproximación se puede suponer que $x_{c,ef}$ está relacionada con x_c en la forma $x_{c,ef} = x_c/m$, siendo m la eficacia del entrecruzamiento y que variará entre 0 y 1.

Podría esperarse un amplio cambio en los valores de χ_1 y χ_2 , pero sólo se observan diferencias en χ_2 como puede verse en las ecuaciones IV.31 y IV.32 que representan la variación de χ con la fracción de volumen de polímero:

Poli(acrilato de 2,3-dihidroxipropilo).

$$\chi = 0,40_1 + 0,94_3 v_{2m}, (m = 1, \kappa \neq 0) \quad (IV.31a)$$

$$\chi = 0,40_6 + 0,89_9 v_{2m}, (m = 1, \kappa = 0) \quad (IV.31b)$$

$$\chi = 0,47_3 + 0,53_2 v_{2m}, (m = 0,25, \kappa \neq 0) \quad (IV.31c)$$

Poli(metacrilato de 2,3-dihidroxipropilo).

$$\chi = 0,47_3 + 0,40_3 v_{2m}, (m = 1, \kappa \neq 0) \quad (IV.32a)$$

$$\chi = 0,47_5 + 0,39_9 v_{2m}, (m = 1, \kappa = 0) \quad (IV.32b)$$

$$\chi = 0,49_1 + 0,39_9 v_{2m}, (m = 0,25, \kappa \neq 0) \quad (IV.32c)$$

Por otra parte, si se considera que el valor del parámetro de interacción es independiente de la concentración de polímero ($\chi_2=0$ y $\kappa=0$) entonces se debería obtener el valor medio del parámetro de interacción que fue determinado según la ecuación IV.14.

Los resultados son diferentes para ambos polímeros e indican claramente que el parámetro de interacción es muy dependiente de v_{2m} y de m por lo que con la ecuación de Flory-Rehner sólo se determina un valor aproximado de χ . Podemos concluir que el PAG es un polímero mucho más hidrofílico que el PMAG dado que diferencias muy pequeñas en este valor traen consigo un elevado incremento en la relación de hinchamiento.

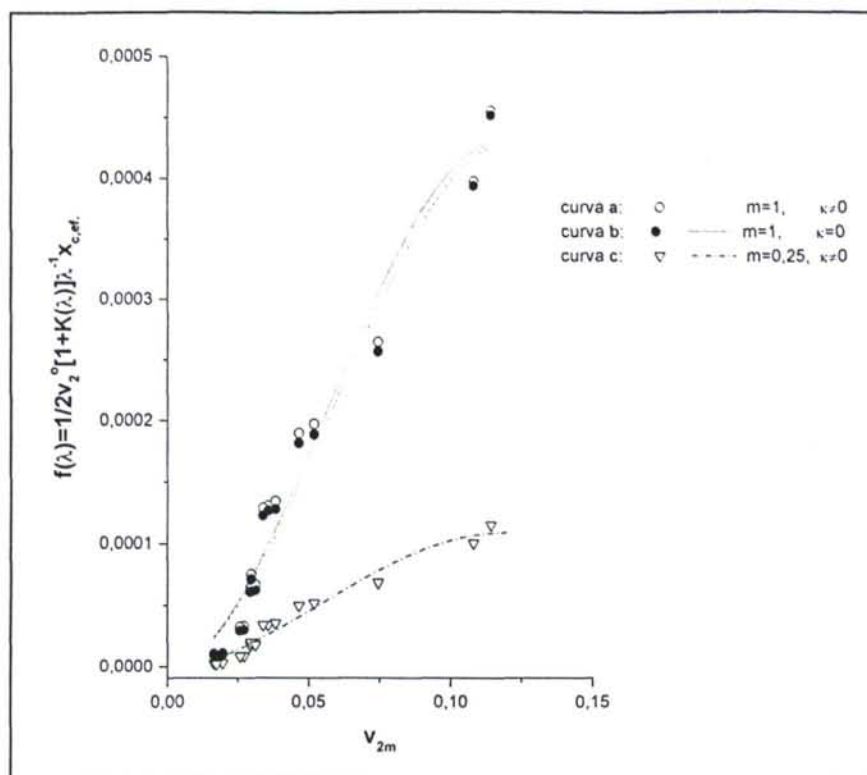


Fig. IV.17. Determinación del parámetro de interacción según la teoría de Flory-Erman para geles de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

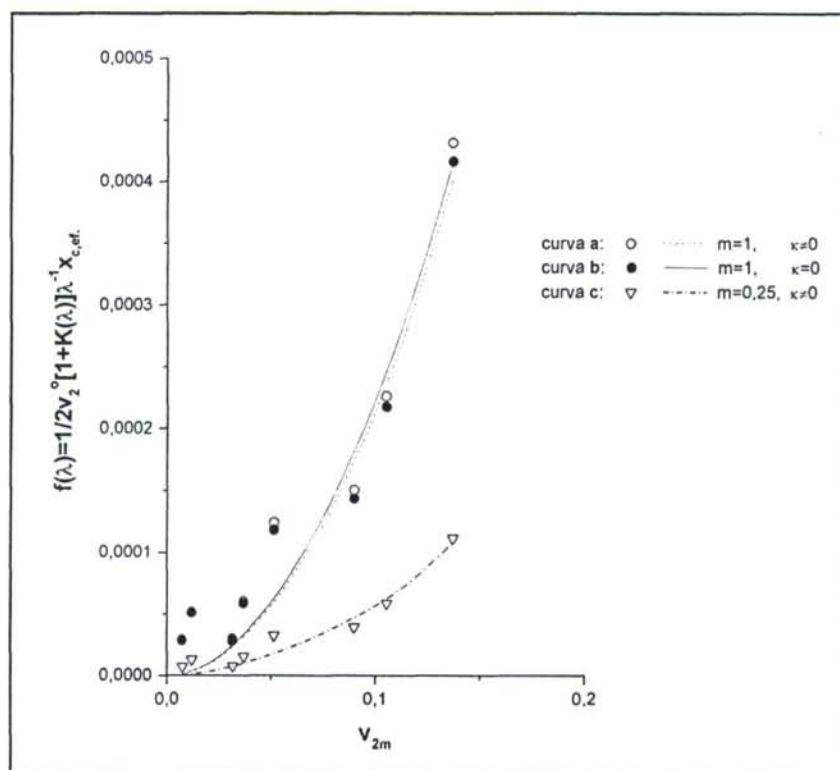


Fig. IV.18. Determinación del parámetro de interacción según la teoría de Flory-Erman para geles de polimetacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

IV.2. DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN LOS POLÍMEROS HIDROFÍLICOS.

IV.2.1. Introducción.

Muchas aplicaciones de polímeros están relacionadas con fenómenos de transporte de gases y otros compuestos, especialmente la separación de gases a través de membranas poliméricas, liberación de fármacos de forma controlada, hinchamiento y absorción de moléculas simples, etc..^{3,7,41-50} Las estructuras de los polímeros son relativamente abiertas en comparación a las densas estructuras atómicas cristalinas tales como los metales y muchos materiales cerámicos. Ello es debido al mayor volumen libre de los polímeros lo que hace posible una mayor permeabilidad a los gases, característica muy necesaria en determinadas aplicaciones⁴⁸ aunque perjudicial en otras.⁴⁸

La difusión y la permeabilidad en polímeros dependen de su estado físico - cristalino, amorfo elástico, o amorfo vítreo. En función de dichos estados el transporte de gases es diferente, y en teoría puede considerarse que el comportamiento de los polímeros en los dos estados amorfos será similar, respectivamente, al de los vidrios inorgánicos y al de los mismos materiales en estado fundido. En el estado cristalino, los polímeros nunca alcanzan el 100% de cristalinidad por lo que el transporte de gases en estos compuestos dependerá fundamentalmente de su grado de cristalinidad que, a su vez, estará condicionado por la historia térmica del material y por las condiciones en que se haya realizado la cristalización del mismo.

Los métodos experimentales necesarios para la determinación de la permeabilidad, la difusión y la solubilidad de gases en polímeros son muy diversos y

⁴¹ S.A. Stern and H.L. Firsch, "The Selective Permeation of Gases through Polymers" *Ann.Rev.Mater.Sci.*, **1981**, *11* 523-50.

⁴² R.R. Zolandz y G. K. Fleming, "Membrane Handbook" W. S. W. Ho y K. K. Sirkar, eds, Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**.

⁴³ W. A. Kaplan y R. L. Tabor en "The effect of Polymer Structure on the Gas Permeability of Model Polyurethanes" *J. Reinforced Plastics & Composites*, **1994**, *13*, 155-85.

⁴⁴ M. Moussaoui, M. Benylas, P. Wahl, *J. Chromatogr.*, **1991**, *558*, 71.

⁴⁵ B. D. Ratner, *Biomedical Applications of Synthetic Polymers*. En *Comprehensive Polymer Science*; Vol. 7, p 201, Aggarwal, S.L., Ed. Pergamon Press: Toronto, **1989**.

⁴⁶ P. I. Lee, *Synthetic Hydrogels for Drug Delivery*. En *Controlled Release Systems: Fabrication Technology*; Hsieh, D., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, **1988**.

⁴⁷ B. Amsden, *Macromolecules*, **1998**, *31* (23), 8382.

⁴⁸ *Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts*. J.E. Shelby, ASM International, Materials Park, Ohio, **1996**.

⁴⁹ R. E. Kesting y A: K. Fritzsche, en "Polymeric Gas Separation Membranes", John Wiley & Sons, New York, **1993**.

⁵⁰ O. Wichterle, en "Encycl. Polym. Sci. Technol.", **1971**, *15*, 273.

están basados en procesos físicos o químicos,⁴⁸ que dependen esencialmente de los mismos parámetros.

En la mayor parte de los casos, el gas es absorbido dentro del material, o el gas ya dentro del material es desorbido a la atmósfera. El proceso puede requerir disociación o asociación de las moléculas de gas, como en la absorción y desorción de hidrógeno en metales, o puede no existir la disociación como en la absorción de gases dentro de polímeros, vidrios y materiales cerámicos. El gas puede reaccionar dentro del material o bien puede ser eliminado por desorción. El transporte de materia ocurre cuando las moléculas o átomos difunden a través del material con la formación de un gradiente de concentración desde la región más rica en gas a otra menos rica. La concentración de gas dentro del material podrá ser determinada por su coeficiente de solubilidad y por la presión parcial del gas en la atmósfera que rodea el material. Finalmente, la velocidad de flujo de gas de una región a otra de la membrana estará controlada por la permeabilidad del gas en el material.

En la mayoría de los casos, todos estos procesos ocurren simultáneamente, por lo que se requiere la determinación precisa de los valores de permeabilidad, difusión y solubilidad de los gases objeto de estudio en los materiales empleados como membranas. Los métodos para determinar estas magnitudes son muy diversos y nos limitaremos aquí a describir aquellos relacionados con procesos en los cuales solamente “difusión física” ocurre, es decir donde no tienen lugar reacciones químicas entre el gas que atraviesa la membrana y el propio material. En líneas generales existen dos métodos principales para el estudio de difusión de gases: Los basados en técnicas de flujo y aquellos en los que se utilizan técnicas de saturación y desgasificación.

IV.2.2. Métodos de flujo para el estudio de la difusión de gases a través de membranas.

La permeabilidad (P) de una membrana determina la velocidad de flujo del gas una vez que se ha alcanzado el estado estacionario, mientras que su solubilidad (S) representa la concentración de gas disuelto por unidad de presión. Estos dos parámetros están relacionados mediante la ecuación:⁵¹

⁵¹ J. E. Shelby, en “*Molecular Solubility and Diffusion*”, Cap.1 pp 1-40, Treatise of Materials Science and Technology, Vol. 17:Glass II, Ed. by M. Tomozawa and R. H. Doremus, Academic Press, New York, 1979.

$$P = DS$$

(IV.33)

donde D es el coeficiente de difusión o difusividad. La determinación de dos de los tres parámetros permite la obtención inmediata del tercero y aunque con los métodos de flujo se pueden medir los tres parámetros, la mayoría de los procedimientos que se utilizan actualmente miden la permeabilidad y la difusividad, lo que conduce automáticamente a la medida de la solubilidad.

Las técnicas de flujo requieren la preparación de una membrana de material y su cierre mediante un dispositivo estanco que origine una barrera para el movimiento del gas objeto de estudio. Los filmes de polímero, en forma de discos, son generalmente introducidos en la célula de flujo y el cierre se hace habitualmente mediante “O-rings” en ambas superficies. Esta célula de flujo está constituida por dos cámaras: una en la cual se introduce el gas a una determinada presión y la otra donde se efectúan las medidas de la cantidad de gas que fluye a través de la membrana. El proceso experimental consiste en la evacuación de las dos cámaras, su calentamiento y el de la membrana a la temperatura deseada, seguido de la introducción del gas a la presión deseada. El gas que fluye es entonces medido en función del tiempo mediante un instrumento adecuado hasta que se alcanza el estado estacionario en el cual la velocidad de flujo del gas es constante.

Los métodos de flujo que se utilizan habitualmente en el estudio de membranas de polímeros, vidrios y compuestos nanoporosos metálicos y cerámicos implican la determinación del incremento de presión en el lado de baja presión de la membrana, o el correspondiente descenso de presión en la cámara de alta presión, es decir donde inicialmente se ha introducido el gas. Un método más moderno, preciso y versátil es el de medida directa de la velocidad de flujo mediante la detección del gas usando un espectrómetro de masas. Sin embargo, los métodos de medición de presión son mucho más baratos, aunque menos sensibles, y son los más utilizados por los investigadores pues no requieren equipos sofisticados.

El aumento de presión con el tiempo que se produce como consecuencia del paso de gas a través de la membrana, da lugar a curvas similares a la mostrada en la figura IV.19, donde puede observarse que el flujo va aumentando hasta llegar al estado estacionario.

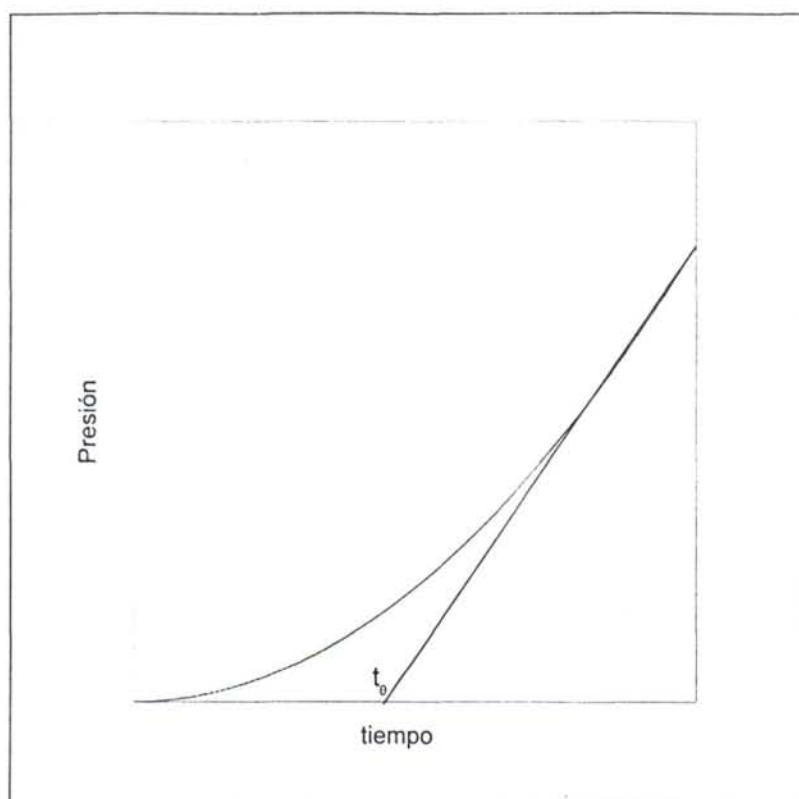


Fig. IV.19. Curva presión-tiempo en un experimento para la determinación del coeficiente de difusión y de la permeabilidad.

La permeabilidad se determina fácilmente usando la expresión:

$$P = \left(\frac{VL}{A\Delta p} \right) \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (\text{IV.34})$$

donde V es el volumen de la cámara de detección, L y A son el espesor de la membrana y el área de flujo, Δp es la diferencia de presión entre las dos cámaras, que puede considerarse igual a la presión aplicada y dp/dt es la variación de presión con el tiempo en la cámara de detección en condiciones estacionarias. La pendiente de la recta indicada en la figura IV.19 conduce a la determinación de la permeabilidad, mediante la aplicación de la ecuación anterior.

Por otra parte, la difusividad se determina mediante extrapolación de la recta de pendiente constante hasta su intersección con el eje de abscisas, que da el llamado “time lag”, tiempo de retardo o tiempo crítico (t_0). La difusividad viene dada por la ecuación:

$$D = \frac{L^2}{6t_0} \quad (\text{IV.35})$$

Finalmente la solubilidad se obtiene directamente del cociente entre permeabilidad y difusividad.

Otras técnicas basadas en medidas de presión permiten un análisis más detallado del estado pre-estacionario y conducen a la medida de la difusividad y de la solubilidad, determinándose la permeabilidad por el producto entre los valores de ambas magnitudes. No obstante estas técnicas son raramente utilizadas en la actualidad, prefiriéndose la medida directa de la velocidad de flujo mediante espectrometría de masas, preparando el espectrómetro según el gas que vaya a ser medido. De esta manera, la permeabilidad se determina utilizando una ecuación similar a la anterior (IV.33), mientras que la difusividad se obtiene midiendo el aumento de la velocidad de flujo hasta alcanzar el estado estacionario o, mejor aún, midiendo la disminución de dicha velocidad después de alcanzado el estado estacionario, una vez eliminado el gas en la cámara de alta presión.

Además de las técnicas de medida que han sido indicadas anteriormente, que conducen directamente a la medida de las tres magnitudes de interés en el estudio de fenómenos de transporte de gases a través de membranas poliméricas, existen otras técnicas que están basadas en medidas de la cantidad de gas absorbida. Estos métodos de saturación y desgasificación se utilizan ya no en membranas de espesor y superficie conocidas, sino en formas más irregulares como pueden ser fibras o barras, discos, polvo, etc.. La determinación de la solubilidad y de la difusividad se realiza mediante la resolución de las ecuaciones de difusión para estructuras cilíndricas, en forma de discos o esféricas.

En el caso del estudio de la difusión a través de membranas hinchadas en un determinado disolvente, aunque algunos de los procedimientos ya comentados son también válidos, existen otros más específicos dependiendo del gas cuya permeabilidad va a determinarse. En particular, en el caso del oxígeno técnicas electroquímicas son muy adecuadas.

En este último método, cuando se alcanza el estado estacionario de flujo, el transporte de gas en la membrana implica el movimiento de las moléculas de oxígeno con velocidad u_x debido al gradiente de potencial químico $\delta\mu/\delta x$ frente a la resistencia

de la matriz definida por el coeficiente de fricción ζ . El flujo en la posición x ($0 \leq x \leq \delta$), donde δ es el espesor de la membrana, puede ser expresado como:

$$J_x = cu_x = -\frac{c}{\zeta} \frac{\partial u}{\partial x} = -D \frac{\partial \ln x}{\partial x} \quad (\text{IV.36})$$

donde a bajas concentraciones el potencial químico viene dado por:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \cong \mu_0 + RT \ln c \quad (\text{IV.37})$$

La concentración de gas $c(x)$ en un punto x de la membrana está en equilibrio con la presión parcial en el mismo punto, $p(x)$, y ambas magnitudes están relacionadas mediante la ley de Henry:

$$c(x) = S p(x) \quad (\text{IV.38})$$

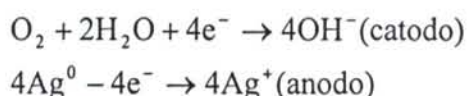
donde S es el coeficiente de solubilidad del gas en la membrana. En consecuencia, el flujo del gas puede escribirse:

$$J_x = -\frac{RT}{\zeta} \frac{\partial p}{\partial x} = -DS \frac{\partial p}{\partial x} = -P \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{IV.39})$$

donde $P (= DS)$ y $D (= RT/\zeta)$ son, respectivamente, los coeficiente de permeabilidad y de difusión. La integración de esta última ecuación, al considerar que la presión en un lado de la membrana es prácticamente cero, conduce a:

$$J_x = P \frac{P_0 - P_\delta}{\delta} \approx P \frac{P_0}{\delta} \quad (\text{IV.40})$$

Durante el transporte de oxígeno a través de las membranas hinchadas tienen lugar las siguientes reacciones electroquímicas en los electrodos:



Estas dos últimas ecuaciones indican que una vez se han alcanzado las condiciones de estado estacionario, la intensidad de corriente necesaria para reducir el

oxígeno que difunde a través de las membranas puede ser obtenida de la siguiente ecuación:

$$I(t \rightarrow \infty) = -nFAJ_x = nFAP \frac{p_0}{\delta} \quad (\text{IV.41})$$

donde A es el área de la membrana (en nuestro caso área del cátodo = $14,24 \pm 0.13 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$), F es la constante de Faraday (= 96490 C mol^{-1}) y n (=4) es el número de electrones transferidos desde el ánodo al cátodo para reducir cada molécula de oxígeno.

Bajo condiciones de estado no estacionario, el transporte de gas a través de las membranas está gobernado por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{IV.42})$$

Aplicando las condiciones de contorno

$$\begin{aligned} p(x=0, t < 0) &= 0 & p(x=\delta, t < 0) &= 0 \\ p(x=0, t \geq 0) &= p_0 & p(x=\delta, t \geq 0) &= p_\delta \cong 0 \end{aligned}$$

cuando se resuelve la ecuación anterior en la forma de intensidades de corriente, se obtiene:

$$\frac{I(t)}{I(t \rightarrow \infty)} = 1 - \exp\left(\frac{-6Dt}{\delta^2}\right) \quad (\text{IV.43})$$

La medida de I(t) en función del tiempo permite la determinación de los coeficientes de difusión y permeabilidad por medio de la ecuación IV.43 y de la pendiente ($6D/\delta^2$) de los gráficos $\ln[(I_\infty - I(t))/I_\infty]$ frente al tiempo.

IV.2.3. Parte experimental

La parte experimental de preparación de las membranas ya ha sido descrita en la parte IV.1 de este capítulo. Las membranas de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo han sido utilizadas también para la determinación de los coeficientes de difusión y permeabilidad tanto en estado puro como en equilibrio de hinchamiento en agua.

En el presente trabajo se han empleado dos aparatos de medida para el estudio de la difusión de oxígeno a través de membranas de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo, dependiendo de si las medidas eran realizadas con redes en estado puro o hinchadas en agua.

Un esquema simplificado del equipo diseñado para la medida de la difusión de gases a través membranas puras se muestra en la figura IV.20. La parte fundamental del equipo lo constituye la célula de difusión, constituida por dos piezas de acero inoxidable AISI 316 que por acoplamiento forman un conjunto hermético en el cual está situada la membrana. El gas entra a presión mediante una tubería de $\frac{1}{4}$ de pulgada, en una cámara cónica de alta presión y fluye a través de la membrana a la cámara de baja presión, donde se detecta el incremento de presión mediante un transductor tipo Pirani, unido a un ordenador que controla el proceso y registra las variaciones de presión con el tiempo. Como paso previo a las medidas de difusión, el vacío se efectúa mediante una bomba turbomolecular Edwards que permite alcanzar las presiones adecuadas en breves periodos de tiempo. La temperatura del sistema está controlada con una precisión de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ mediante su inmersión en un baño termostático.⁵²

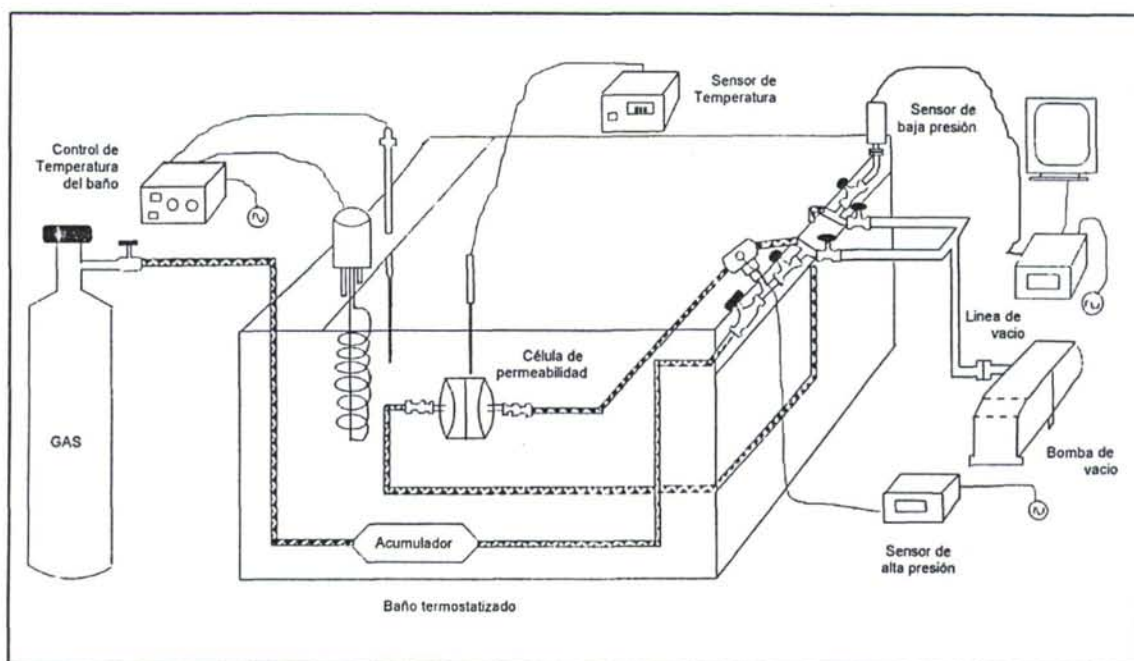


Fig. IV.20. Descripción del equipo para la medida de coeficientes de transporte a través de membranas.

⁵² M. F. Laguna, Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 1998.

IV.2.4. Resultados y discusión.

En la figura IV.21 se representa la curva experimental del transporte de oxígeno a través de una membrana pura de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo a 30°C de temperatura y en ella puede observarse el incremento de presión con el tiempo en la cámara de detección. Previamente se efectuó una desgasificación de todo el sistema durante 48 horas, seguido de la introducción del gas a la presión adecuada y finalmente se procedía a medir el incremento de presión debido al paso del oxígeno. Hay que señalar que el sistema no es absolutamente estanco, siendo necesario compensar el efecto restando la curva correspondiente al aumento de presión como consecuencia de las entradas de aire. Estas curvas, como es lógico, no pueden ser efectuadas simultáneamente y habitualmente se recurre a su medida antes de la iniciación del experimento. Sin embargo, nosotros hemos encontrado que una buena aproximación consiste en restar la curva experimental total de la recta tangente a la curva en el inicio del experimento y, de hecho, estas rectas se aproximan adecuadamente a las obtenidas en experimentos independientes.

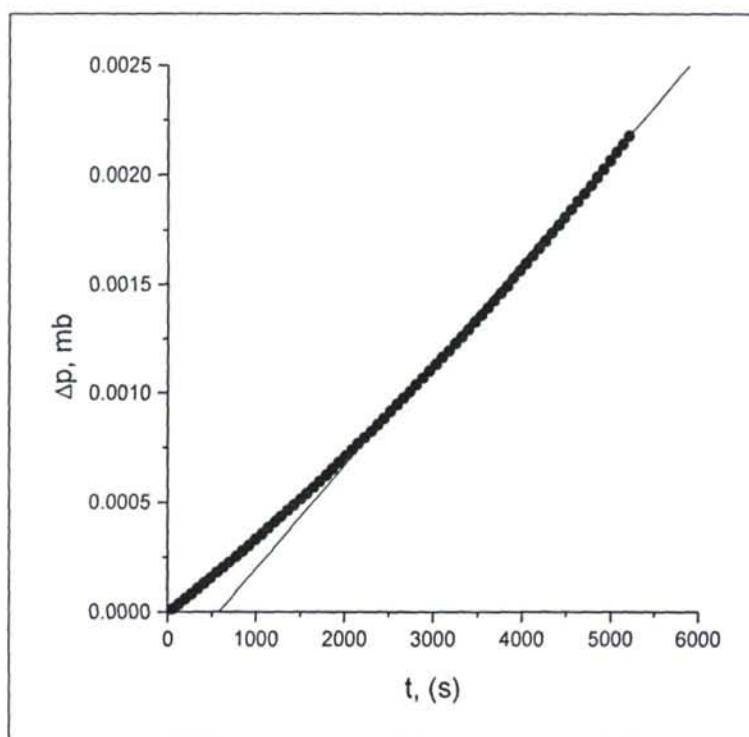


Fig. IV.21. Variación de la presión con el tiempo para una membrana de poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

Para las medidas de la difusión de oxígeno en membranas hinchadas se utilizó el procedimiento electroquímico. En el aparato⁵³ de medida, el oxígeno fluye de un lado de la membrana, donde la presión parcial es mantenida constante ($p=p_0=155$ mmHg), al otro lado en el que se encuentra el cátodo de la célula polarográfica y donde la presión parcial, p_L , es aproximadamente cero.

La figura IV.22 muestra la variación de la intensidad de corriente con el tiempo en experimentos de difusión de oxígeno para la misma membrana en su equilibrio de hinchamiento. En estos experimentos electroquímicos se realizó previamente una evacuación total del oxígeno disuelto presente en la cámara de presión mediante corriente de nitrógeno, siguiendo la variación de la corriente eléctrica. Una vez la intensidad de corriente alcanza un valor mínimo, como consecuencia de la total eliminación del oxígeno, se corta el nitrógeno y se procede a la disolución de oxígeno en la cámara. El oxígeno comienza a difundir a través de la membrana produciendo un incremento en la intensidad de corriente con el tiempo $I(t)$ hasta que se alcanza un valor asintótico (I_∞), como se indica en la figura IV.22.

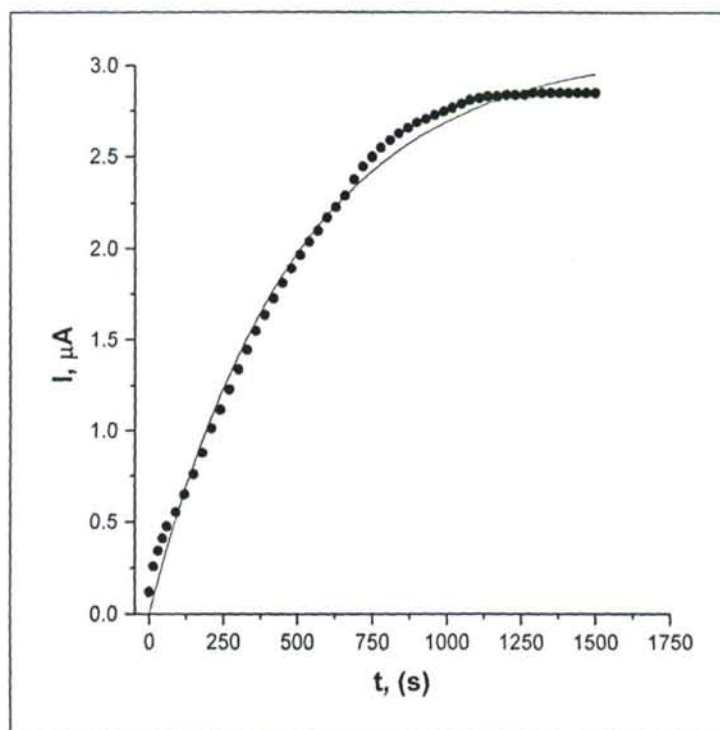


Fig. IV.22. Variación de la intensidad de corriente con el tiempo para el poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo a una temperatura de 30°C.

⁵³ Compañ, V., Villar, M.A., Vallés, E. y Riande, E., *Polymer*, 1996, 37, 101.

Con los experimentos citados se obtienen finalmente los valores de los coeficientes de permeabilidad, difusión y solubilidad mediante el uso de las ecuaciones correspondientes (dependiendo del método de medida) antes indicadas. Estos valores se encuentran reflejados en la tabla IV.9.

Tabla IV.9. Valores de los coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad para membranas de poli(acrilato de 2,3-dihidroxipropilo) en estado puro e hinchado.

| | P, barrers* | D, cm^2s^{-1} , $\times 10^7$ | S, cc(STP)/cc(pol)Atm |
|--------------------------|-------------|---|-----------------------|
| Membrana pura | 0,03 | 0,8 | 0,003 |
| Membrana hinchada, w=0,7 | 30,60 | 100 | 0,023 |

* 1 barrer = $10^{-10} \text{cm}^3 \text{O}_2 (\text{STP}) \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cm Hg}$. Los datos son valores promedios de tres experimentos.

Los resultados de la tabla IV.9 muestran el elevado cambio experimentado por los coeficientes de transporte como consecuencia del hinchamiento. Es, por tanto, muy apropiada la comparación de los valores de permeabilidad y difusión de diferentes hidrogeles con diferentes grados de hinchamiento con los obtenidos para el agua pura.⁵⁴ Los resultados representados en las figuras IV.23 y IV.24 muestran que para los hidrogeles con un bajo contenido en agua, tanto el coeficiente de difusión como el de permeabilidad aumentan ligeramente con la fracción en peso de agua. Por ejemplo, los valores de P y D para oxígeno cambian, prácticamente de forma lineal, entre 3,7-7,1 barrers y $2,2 - 3,3 \times 10^{-6} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ cuando w aumenta de 0,2 a 0,4, en hidrogeles preparados de copolímeros de 2-hidroxietilmetacrilato-p-metacrilatoiloxiacetanilida (PAHEMA). Cuando w es mayor de 0,5 y en experimentos llevados a cabo con otros hidrogeles, así como con el poli(acrilato de 2,3-dihidroxipropilo), se observa que P y D han aumentado de manera importante para cambios similares en w, tendiendo de forma exponencial al valor de P y D en agua pura.

El análisis de estas gráficas indica que para la preparación de hidrogeles derivados de monómeros acrílicos con alta permeabilidad y difusión de oxígeno es necesario conseguir altos grados de hinchamiento con la consiguiente limitación en las propiedades mecánicas de los mismos.

⁵⁴ J. Guzmán, M. T. Iglesias, V. Compañ, A. Andrio, *Polymer*, 1997, 38, 5227.

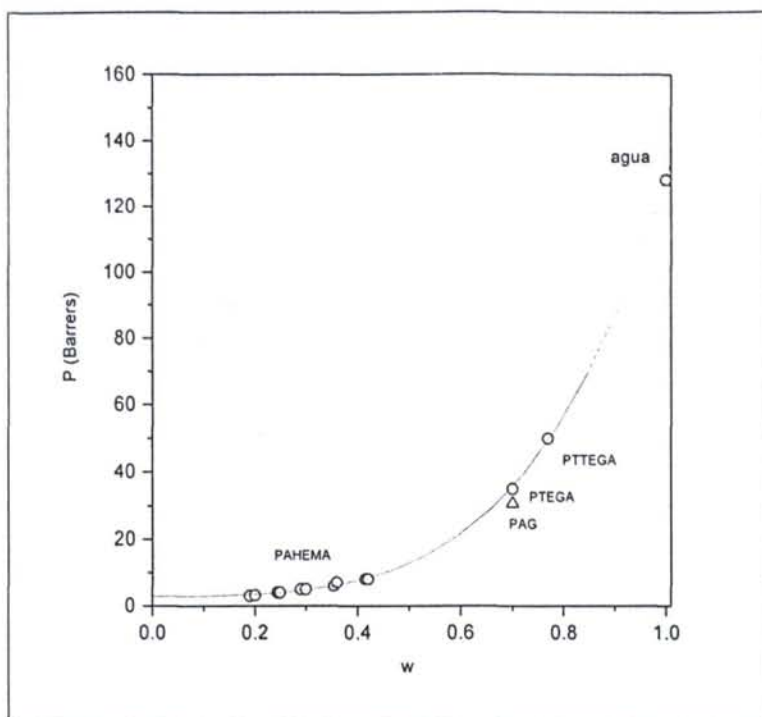


Fig. IV.23. Coeficientes de permeabilidad para diferentes hidrogeles en función del grado de hinchamiento.

PAHEMA: copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo y p-metacrililoiloxiacetanilida. PTTEGA: poliacrilato de tetraetilenglicol. PTEGA: poliacrilato de trietilenglicol. PAG: poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

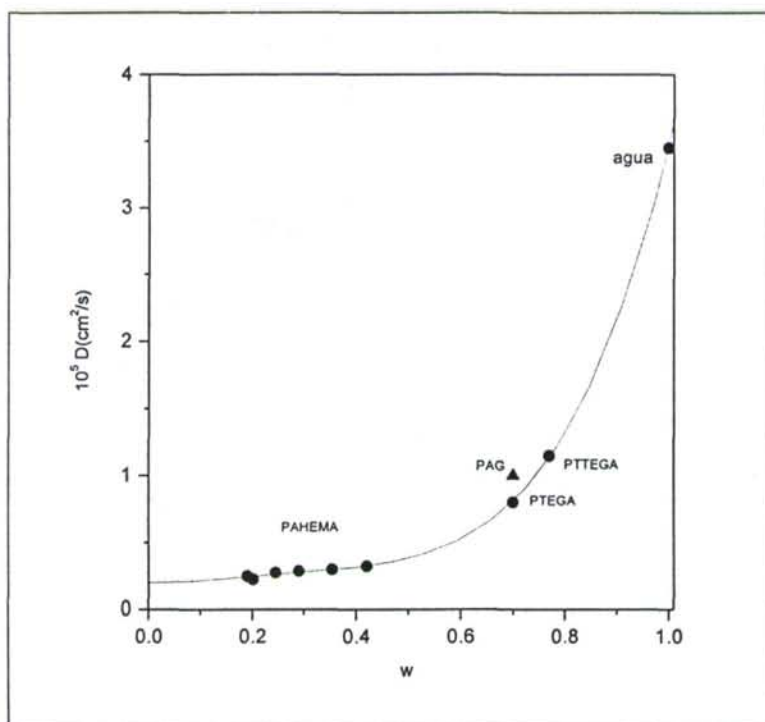


Fig. IV.24. Coeficientes de difusión para diferentes hidrogeles en función del grado de hinchamiento.

PAHEMA: copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo y p-metacrililoiloxiacetanilida. PTTEGA: poliacrilato de tetraetilenglicol. PTEGA: poliacrilato de trietilenglicol. PAG: poliacrilato de 2,3-dihidroxipropilo.

CONCLUSIONES

Los trabajos de investigación que han sido descritos en esta Memoria constituyen una importante contribución al estudio de las reacciones de esterificación de polialcoholes con cloruros de ácido en general y de la glicerina con los cloruros de los ácidos acrílico y metacrílico en particular. Asimismo los estudios cinéticos realizados sobre la polimerización de diferentes monómeros hidrófobos e hidrófilos, utilizando diferentes técnicas de medida, han permitido obtener un mejor conocimiento de la influencia de la estructura química sobre la reactividad en polimerización radical. Otra interesante aportación ha sido el estudio de la dinámica y del equilibrio de hinchamiento de hidrogeles derivados de polímeros derivados de la glicerina, concretamente del polimetacrilato y del poliácrlato de 2,3-dihidroxipropilo, así como la determinación de sus parámetros de interacción polímero-disolvente, agua en nuestro caso. Finalmente, el estudio de la difusión de oxígeno a través de membranas de poliácrlato de 2,3-dihidroxipropilo representa una contribución adicional al análisis de las propiedades de flujo de membranas hidrófilas.

Los resultados teóricos y experimentales obtenidos nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. En las reacciones de polimerización de monómeros acrílicos y metacrílicos con anillos de dioxolano en su cadena lateral, la relación de constantes $k_p/k_t^{1/2}$ es mucho más elevada que en sus homólogos acrilato y metacrilato de metilo. La determinación de las constantes absolutas mediante EPR indica que se produce una gran disminución de la constante de terminación en la polimerización del MCGA en comparación al valor de k_t determinado para el metacrilato de metilo.
2. Mediante la comparación entre los resultados teóricos y los experimentales se puede predecir de forma cuantitativa las concentraciones de los distintos compuestos que se forman en las reacciones de monocloruros de ácido con polialcoholes y aminoalcoholes.
3. La comparación entre los resultados teóricos y experimentales en las reacciones de esterificación entre los cloruros de los ácidos acrílico y metacrílico con glicerina, permite el cálculo de las siete constantes cinéticas que intervienen en el proceso e indican el gran cambio en reactividad de los grupos hidroxilo como consecuencia de las sucesivas esterificaciones.

4. El seguimiento de las reacciones de polimerización mediante espectroscopia UV-Vis ha permitido concluir que en las reacciones estudiadas el mecanismo de reacción es idéntico hasta muy elevadas conversiones, no produciéndose prácticamente el efecto gel en ninguno de los monómeros estudiados, si exceptuamos en el MCGA donde ese efecto se produjo sólo en unas determinadas condiciones.
5. Las constantes cinéticas determinadas para la polimerización de los monómeros hidrofílicos han puesto de manifiesto la elevada velocidad de polimerización de los mismos, que ha sido atribuida también a una gran disminución de la constante de velocidad de terminación.
6. La determinación de los coeficientes de difusión (D) de agua en los hidrogeles de PMAG y PAG mediante la utilización de diferentes procedimientos de cálculo, parece indicar que los resultados son muy dependientes del grado de entrecruzamiento e incluso con resultados anómalos. Sin embargo, un procedimiento simple de determinación de las velocidades de penetración conduce a valores de D muy similares para todas las redes utilizadas, independientemente de la cantidad de monómero difuncional utilizada en la reacción de entrecruzamiento.
7. El método más apropiado para la determinación de los parámetros de interacción polímero-disolvente está basado en las teorías de Flory-Erman. Las redes de PAG absorben una cantidad muy elevada de agua en comparación con las de PMAG y esto se refleja en el menor valor del parámetro de interacción.
8. Las medidas de difusión de oxígeno, tanto en membranas puras como en membranas llevadas al equilibrio de absorción de agua, permiten concluir que la estructura química del polímero no influye sobre los coeficientes de difusión y permeabilidad de los hidrogeles formados, especialmente en aquellos con alto contenido en agua.